

Einfluss der Mischungszusammensetzung auf die frühen autogenen Verformungen der Bindemittelmatrix von Hochleistungsbetonen

Von der
Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Patrick Fontana
aus Berlin

Eingereicht am 20. April 2006
Mündliche Prüfung am 6. Oktober 2006

Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. Harald Budelmann
Dr. rer. nat. Birgit Meng, Dir. u. Prof.

- *Für meine Großmutter Ursula Fromm,*

die immer fragte, wie lange ich denn noch zur Schule ginge -

Es ist des Lernens kein Ende.

Robert Schumann

Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit in der Fachgruppe VII.1 - Baustoffe der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. Ein Teil der Ergebnisse wurde im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsvorhabens (HI 636/1-2) in Zusammenarbeit mit der TU Berlin erzielt, das ich in den ersten beiden Jahren meiner Tätigkeit an der BAM bearbeitet habe. Sehr bald wurde deutlich, dass umfassende chemisch-physikalische Untersuchungen vorgenommen werden müssen, um die komplexen Vorgänge im jungen Zementstein zu erfassen. Die Möglichkeit hierfür und den dazu erforderlichen Raum gab mir Frau Dr. rer. nat. Birgit Meng. Während unserer langjährigen vertrauensvollen Zusammenarbeit hat sie mich stets nach allen Kräften unterstützt, wofür ich ihr aufrichtig danke. Ihr wissenschaftlicher Rat und insbesondere ihre Fähigkeit, meine Konzentration aufs Wesentliche zu richten, waren mir eine große Hilfe. Darüber hinaus danke ich Frau Dr. Meng für die Übernahme des Berichts.

Sehr berührt und bestärkt hat mich das große Vertrauen, das Herr Prof. Dr.-Ing. Harald Budelmann, Leiter des Fachgebiets Baustoffe und Stahlbetonbau am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB) der TU Braunschweig in meine Arbeit gelegt hat. Für sein Engagement und seine Unterstützung bei der Übernahme des Berichts danke ich ihm sehr herzlich.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Ferdinand S. Rostásy für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Seine lebhafte und humorvolle Moderation ist allen Beteiligten unvergesslich geblieben. Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus P. Grosskurth danke ich, dass er freundlicherweise als Prüfer zur Verfügung stand.

Die vielen Diskussionen mit Herrn Prof. Dr. Pietro Lura von der DTU und seine Anregungen haben erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, hierfür herzlichen Dank.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Mithilfe meiner Kolleginnen und Kollegen in der Fachgruppe VII.1 der BAM, denen ich zu großem Dank verpflichtet bin. Zahlreiche Probenpräparationen und chemische Analysen wurden von Frau Claudia Hagemeister und Herrn Mathias Lindemann erledigt. Die ebenfalls zahlreichen Porenstrukturuntersuchungen und ihre Aufbereitung wurden von Frau Dr. rer. nat. Katrin Rübner und Herrn Jürgen Götze durchgeführt. Herr Michael Koch hat die empfindlichen jungen Zementsteinprobekörper „just in time“ für die mechanischen Prüfungen vorbereitet. Insbesondere danke ich Herrn Klaus Oppat für seine Unterstützung bei messtechnischen Problemstellungen. Er hatte stets ein offenes Ohr für mich und war mit Lösungen schnell bei der Hand. Seine Erfahrung und Kompetenz auf diesem Gebiet waren mir eine wertvolle Hilfe. Besonderer Dank auch an Herrn Alan Pogrebinskiy, der mir immer wieder bei vielen Untersuchungen zur Seite stand.

Dank geht auch an Herrn Dr. rer. nat. Utz Retter und Frau Sigrid Schrahé von der Fachgruppe I.2 der BAM für die Messungen der Oberflächenspannung.

Zu guter Letzt und aus tiefstem Herzen danke ich Gabriele, die mich auf dem langen Weg begleitet hat – deine Geduld, deine Unterstützung und dein Vertrauen gaben mir die Kraft und die Ausdauer, das Ziel zu erreichen.

Berlin, Januar 2007

Zusammenfassung

Bei Hochleistungsbetonen werden trotz der für Normalbetone üblichen Nachbehandlung häufig Schäden im jungen Alter in Form einer Mikrorissbildung beobachtet. Diese Mikrorisse, die insbesondere bei Zugabe von Mikrosilica auftreten, sind größtenteils auf das autogene Schwinden der Bindemittelmatrix zurückzuführen. Die autogenen Verformungen der Bindemittelmatrix eines Betons werden durch eine Vielzahl von Materialparametern beeinflusst und sind eng mit der Hydratation und der daraus resultierenden Selbst austrocknung, aber auch mit den sich insbesondere im jungen Alter stark verändernden Gefügeeigenschaften verknüpft. Die Aussagekraft einfacher, auf empirischen Untersuchungen basierender Stoffmodelle, die ein „autogenes Schwindmaß“ vorhersagen sollen, ist jedoch begrenzt, da sie die Komplexität der hydratationsbedingten Vorgänge bei Hochleistungsbetonen im jungen Alter nur unzureichend abbilden.

Für die Erweiterung des Kenntnisstands wurden in dieser Arbeit deshalb der Einfluss der Bestandteile und der Zusammensetzung der Bindemittelmatrix von Hochleistungsbetonen auf ihr autogenes Verformungsverhalten systematisch untersucht und kausale Zusammenhänge aufgezeigt. Hierfür wurden die gemessenen autogenen Verformungen sowohl mit der Hydratation als auch mit der sich entwickelnden Porenstruktur und den mechanischen Eigenschaften in Beziehung gesetzt.

Die Zementhydratation und die Reaktionen der Zusatzstoffe wurden mit der isothermen Wärmeflusskalorimetrie und der Thermogravimetrie verfolgt. Die Untersuchung der Porenstruktur erfolgte mit der Quecksilberdruckporosimetrie. Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurden statischer E-Modul sowie Druck- und Biegezugfestigkeit bestimmt. Der Einfluss der in dieser Arbeit verwendeten organischen Zusatzmittel auf die Oberflächenspannung wässriger Lösungen wurde mit der Tensiometrie untersucht.

Mit dem gewählten Verfahren für die Verformungsmessung war es möglich, die Verformungen bereits kurze Zeit nach Herstellung der Bindemittelleime zu erfassen. Die Messergebnisse enthielten deshalb auch plastische Verformungen, die vor der Erstarrung der Bindemittelleime auftraten und keinen Einfluss auf die Entwicklung von Zwangsspannungen haben. Zur Unterscheidung zwischen plastischen Verformungen und Verformungen, die nach der Erstarrung bei entsprechender Behinderung Zwangsspannungen induzieren, wurde der Zeitpunkt t_0 ermittelt, ab dem Spannungen in der Matrix übertragen werden können. Hierfür wurde eine Methode entwickelt, mit der t_0 durch Analyse der gemessenen autogenen Verformungen bestimmt werden kann.

Für die Abschätzung der Kapillarspannungen, die als Hauptursache des autogenen Schwindens gelten, wurden die sich bei der Selbst austrocknung in den Kapillarporen einstellenden Meniskusradien der Porenlösung ermittelt. Hierfür wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem der Meniskusradius, als Radius der größten noch mit Flüssigkeit gefüllten Poren, mit Hilfe der experimentell ermittelten Porenradienverteilungen und der kapillaren Sättigung bestimmt wird. Hierfür wurde ein Modell gebildet, mit dem die kapillare Sättigung, die die Selbst austrocknung des kapillaren Porenraums beschreibt, als Funktion des Hydratationsgrades berechnet wird. Es konnte damit gezeigt werden, dass das beobachtete autogene Schwindverhalten zumindest nach dem für Bindemittelleime mit niedrigen w/b-Werten typischen starken Anfangsschwinden mit der Selbst austrocknung und den dadurch zu erwartenden Kapillarspannungen korreliert.

Der Einfluss von nicht oder weniger reaktiven Zusatzstoffen beschränkt sich im Wesentlichen auf die Frühphase der Zementhydratation. Es zeigte sich, dass auch bei Bindemittelleimen mit selbstverdichtenden Eigenschaften und hohem Zusatzstoffgehalt in den ersten Stunden nach der Wasserzugabe ein starkes autogenes Anfangsschwinden auftritt. Es wurde somit festgestellt, dass das autogene Schwindverhalten der Bindemittelmatrix von selbstverdichtenden Betonen dem der Bindemittelmatrix von hochfesten Betonen ähnelt, und das Potenzial für eine frühe Mikrorissbildung vorhanden ist.

Die nachfolgende Zementhydratation ist wie bei Zementleimen ohne Zusatzstoff im Wesentlichen vom w/z-Wert abhängig. Dabei wird wegen des Verdünnungseffekts bei zusatzstoffhaltigen Mischungen insgesamt weniger Wasser für die Zementhydratation verbraucht, was eine geringere Selbstaustrocknung zur Folge hat. Die Ursache für das bei den zusatzstoffhaltigen Mischungen mit selbstverdichtenden Eigenschaften beobachtete temporäre autogene Quellen waren offenbar die in diesem Zeitraum relativ niedrigen Kapillarspannungen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Mechanismen des autogenen Schwindens und des autogenen Quellens, die beide eine Folge der Hydratation sind, stets gleichzeitig auftreten und sich überlagern, wobei das autogene Schwinden mit zunehmender Selbstaustrocknung in den Vordergrund rückt.

Das erhöhte autogene Schwinden bei Zugabe von Mikrosilica kann im Wesentlichen auf das hohe chemische Schwinden bei ihrer puzzolanischen Reaktion und die Verfeinerung der Porenstruktur zurück geführt werden, die eine verstärkte Selbstaustrocknung und größere Kapillarspannungen zur Folge haben.

Durch Abschätzung der durch Kapillarspannungen hervorgerufenen elastischen Längenänderungen wurde gezeigt, dass auch die Bindemittelmatrix von Hochleistungsbetonen im jungen Alter über ein hohes Kriechvermögen verfügt. Dieses muss bei der Berechnung von Zwangsspannungen, die durch autogenes Schwinden induziert werden, berücksichtigt werden.

Summary

High-performance concretes (HPC) show a higher proneness to early-age cracking than conventional concretes even when proper curing is applied. These micro cracks, which appear in particular when silica fume is added, are mainly attributed to the autogenous shrinkage of the cement paste matrix. The autogenous deformations of concrete are influenced by a multitude of material parameters. They are a direct consequence of the cement hydration and the subsequent self-desiccation as well as of the structural properties which are changing rapidly in the early ages. In the past empirical studies provided the basis for simple material models, which intend to predict an “autogenous shrinkage value”. The significance of such material models is limited since they do not reproduce adequately the complexity of the processes caused by cement hydration in early-age HPC.

In order to extend the state of knowledge, in this thesis the influences of the mix constituents and the mix composition of the cement paste matrix of HPC on their autogenous deformation behaviour were systematically investigated and causal relations were pointed out. For this purpose the measured autogenous deformations were linked to the hydration as well as to the developing pore structure and the mechanical properties.

The cement hydration and the reactions of the mineral additions were studied with isothermal heat conduction calorimetry and thermogravimetric analysis. The pore structure was investigated with mercury intrusion porosimetry. In order to determine the mechanical properties the elastic modulus as well as the compressive and the flexural strengths were acquired. The influence of the organic admixtures used in this study on the surface tension of aqueous solutions were investigated with a tensiometer.

With the deformation measurement system used in this study it was possible to register the deformations shortly after casting of the cement pastes. Due to their early start the measurements included also plastic deformations that occurred prior to setting of the cement pastes and which have no influence on the stress development. For the distinction between plastic deformations and deformations, which induce stresses in restraint conditions, the time t_0 was determined, after which stresses in the matrix might be generated. For this purpose a method was developed, by which t_0 can be determined by the analysis of the measured autogenous deformation.

The capillary stresses which are supposed to be the main driving force of autogenous shrinkage, were estimated by the determination of the meniscus radii, which appear due to self-desiccation. Therefore a procedure was developed by which the meniscus radius was assigned as the radius of the largest pores still saturated. This was realized by the examination of the experimentally assessed pore size distributions and the capillary saturation. The capillary saturation, which describes the self-desiccation of the capillary pore space, was calculated with a model as function of the degree of hydration. It was demonstrated that the autogenous shrinkage occurring after the large initial shrinkage, which is observed typically with cement pastes with low water/binder ratios, correlates with the self-desiccation and the thereby expected capillary stresses.

The influence of non or less reactive mineral additions is limited mainly to the early stage of cement hydration. It was shown that cement pastes with self-compacting properties and with high contents of mineral additions exhibit large initial autogenous shrinkage a few hours after water addition. Thus it was ascertained that the autogenous shrinkage behaviour of the ce-

ment paste matrix of self-compacting concretes is similar compared to that of the cement paste matrix of high-strength concretes, presenting the risk of early-age micro cracking.

Like plain Portland cement pastes the cement hydration in pastes with mineral additions depends mostly on the water/cement ratio. Due to the dilution effect less water is consumed by hydration, resulting in lower self-desiccation. The temporary autogenous expansion exhibited by the pastes with self-compacting properties and with mineral additions was apparently caused by relative low capillary stresses in this period. It is therefore assumed that the mechanisms of autogenous shrinkage and of autogenous expansion, both a consequence of the hydration, always occur simultaneously and superimpose each other. With increasing self-desiccation autogenous shrinkage becomes dominating.

The increased autogenous shrinkage of pastes with silica fume addition may be attributed mainly to the high chemical shrinkage due to the pozzolanic reaction and the smaller sized pore structure which result in increased self-desiccation and higher capillary stresses.

The elastic length changes caused by capillary stresses were estimated. It was shown that the cement paste matrix of HPC exhibits a high ability to creep. This has to be considered in the calculation of stresses induced by restrained autogenous shrinkage.

Inhalt

Symbole und Abkürzungen	XIII
1 Einführung	1
2 Zielstellung und Inhalt der Arbeit	5
3 Autogene Verformungen als Folge der Hydratation	7
3.1 Terminologie	7
3.2 Hydratation und Gefügeentwicklung	8
3.3 Ursachen autogener Verformungen	22
3.4 Messung autogener Verformungen	33
3.5 Strategien zur Vermeidung der Rissbildung im jungen Alter	36
4 Untersuchungen	37
4.1 Ausgangsstoffe	37
4.2 Zusammensetzungen und Herstellung der untersuchten Mischungen	39
4.3 Messverfahren	40
5 Ergebnisse	52
5.1 Autogene Verformungen	52
5.2 Hydratation	62
5.3 Mechanische Eigenschaften und Porenstruktur	85
6 Selbstaustrocknung und kapillare Spannungen	93
6.1 Berechnung der Selbstaustrocknung	93
6.2 Abschätzung der kapillaren Spannungen	100
6.3 Berechnung der elastischen Schwinddehnung	103
6.4 Schlussfolgerungen	107
7 Zusammenfassung	109
8 Ausblick	112
9 Literatur	116
Anhang A Berechnung von Kennwerten	127
A.1 Gehalt an chemisch gebundenem Wasser	127
A.2 Potenzielle Hydratationswärme	129
A.3 Chemisches Schwinden	129

Anhang B	Volumetrisches Zementsteinmodell nach <i>Powers-Brown</i>	132
B.1	Zusammensetzung des Zementsteins	132
B.2	Zusammensetzung des Zementsteins bei Zugabe eines Zusatzstoffes	135
Anhang C	Herstellung und rheologische Eigenschaften der Bindemittelleime mit selbstverdichtenden Eigenschaften	138
Anhang D	Versuchsergebnisse	140
D.1	Autogene Verformungen	140
D.2	Hydratation	143
D.2.1	Isotherme Wärmeflusskalorimetrie (22 °C)	143
D.2.2	Thermogravimetrie	146
D.3	Mechanische Eigenschaften	148
D.4	Porenstruktur (Hg-Porosimetrie) und Meniskusradius	149

Symbole und Abkürzungen

Kleine lateinische Buchstaben

c_z	Konzentration des Zements im gesamten Bindemittel (g/g)
d'	Parameter der RRSB-Verteilungsfunktion (m)
f/z	auf den Zement bez. Zusatzstoffgehalt (g/g)
h	Füllstand im Kondensatorrohr (m)
k	Anteil des Zements am gesamten Bindemittelvolumen (m^3/m^3)
l	Glühverlust eines Feststoffes (g/g)
m_{105}	Masse einer bei 105 °C getrockneten Probe (g)
m_{1000}	Masse einer bei 1000 °C getrockneten Probe (g)
ms/z	auf den Zement bez. Mikrosilicastoffgehalt (g/g)
n	Parameter zur Beschreibung der Geschwindigkeit der E-Modul-Entwicklung (-)
n'	Parameter der RRSB-Verteilungsfunktion (-)
p	Porosität (m^3/m^3)
p_0	Porosität zu Beginn der Hydratation (m^3/m^3)
r	Porenradius (m)
r_w	Meniskusradius, Radius der größten noch mit Wasser gefüllten Poren (m)
r'	mittlerer Porenradius einer Porenradienverteilung (m)
t_0	„Time zero“: Zeitpunkt, ab dem in einem erstarrenden Zementleim bzw. Beton Spannungen übertragen werden können
t_{max}	Zeit nach Wasserzugabe bis zum Maximum der Freisetzungsrates der Hydrationswärme
t_{min}	Zeit nach Wasserzugabe bis zum Minimum der Freisetzungsrates der Hydrationswärme
Δt	Zeitraum zwischen t_{min} und t_{max}
w_g	Gehalt an adsorptiv (physikalisch) gebundenem Wasser, Gelwasser (g/g)
w_n	Gehalt an nicht verdampfbarem (chem. gebundenem) Wasser (g/g)
$w_{n,\infty}$	Gehalt an nicht verdampfbarem Wasser bei vollständiger Hydratation (g/g)
w/b	Wasserbindemittelwert (g/g)
w/z	Wasserzementwert (g/g)
zm/z	auf den Zement bez. Zusatzmittelgehalt (g/g)

Große lateinische Buchstaben

CS	chemisches Schwinden (m^3/g)
D_{50}	Medianwert einer Partikelgrößenverteilung (m)
E	Elastizitätsmodul, E-Modul (N/m^2)
Q	Hydrationswärme (J/g)
Q_{pot}	potenzielle Hydrationswärme (bei vollständiger Hydratation), Enthalpie (J/g)
R	allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J/(Mol}\cdot\text{K)}$)
S	Sättigungsgrad des gesamten Porenraums (m^3/m^3)

S_c	Sättigungsgrad der Kapillarporen (m^3/m^3)
T	absolute Temperatur (K)
T_C	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
U_c	Spannung über dem Kondensator (V)
U_e	Ausgangsspannung (V)
dU	Spannungsabfall (V/V)
V_c	Kapillarporenvolumen (m^3)
V_{CS}	chemisches Schwinden (m^3)
V_{cw}	Volumen des Kapillarwassers (m^3)
V_{ew}	Volumen des verdampfbaren Wassers (m^3)
V_f	Volumen des Zusatzstoffes (m^3)
$V_{f,0}$	Volumen des Zusatzstoffes zu Beginn der Hydratation (m^3)
V_g	Zementgelvolumen (m^3)
V_{gf}	Volumen des Zementgelfeststoffes (m^3)
V_{gw}	Volumen des Gelwassers (m^3)
V_h	Volumen der Hydrate (m^3)
$V_{w,0}$	Volumen des Wassers zu Beginn der Hydratation (m^3)
V_{wn}	Volumen des nicht verdampfbaren (chem. gebundenen) Wassers (m^3)
V_z	Volumen des nicht hydratatisierten Zements (m^3)
$V_{z,0}$	Volumen des Zements zu Beginn der Hydratation (m^3)
V_{zh}	Volumen des hydratatisierten Zements (m^3)
$V_{zm,0}$	Volumen des flüssigen Zusatzmittels zu Beginn der Hydratation (m^3)
V_w/V_f	Wasser-Feststoff-Volumenverhältnis (m^3/m^3)

Griechische Buchstaben

α	Hydratationsgrad (J/J bzw. g/g)
α_0	Hydratationsgrad zu Beginn der E-Modul-Entwicklung (J/J)
α_{∞}	maximaler Hydratationsgrad (g/g)
α_T	linearer Wärmeausdehnungskoeffizient (K^{-1})
β_p	Wasserrückhaltevermögen (m^3/m^3)
ε_{lin}	lineare Dehnung (bezogene Längenänderung) (m/m)
$\varepsilon_{lin,el}$	lineare elastische Dehnung (bezogene Längenänderung) (m/m)
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante (-)
ε_{vol}	volumetrische Dehnung (bezogene Volumenänderung) (m^3/m^3)
$\varepsilon_{vol,el}$	volumetrische elastische Dehnung (bezogene Volumenänderung) (m^3/m^3)
γ	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (N/m)
θ	Benetzungs- oder Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einem Feststoff
ρ	Dichte (g/m^3)
σ	Spannung (N/m^2)

σ_K	Kapillare Spannung (N/m ²)
σ_G	Gasdruck (N/m ²)
Γ_m	relatives Setzfließmaß eines Bindemittelleims (-)
Γ_p	relatives Setzfließmaß eines Mörtels (-)

Abkürzungen

DTG	Differenzielle Thermogravimetrie
FM	Fließmittel
HFB	Hochfester Beton
L	Kalkstein (<i>engl. limestone</i>)
MS	Mikrosilica
OFS	Oberflächenspannung
PCE	Polycarboxylatether
RH	relative Feuchtigkeit (<i>engl. relative humidity</i>)
RILEM	Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherche sur les Matériaux et les Constructions
SFA	Steinkohlenflugasche
SR	Schwindreduzierer
SVB	Selbstverdichtender Beton
TG	Thermogravimetrie
TSTM	Temperatur-Spannungs-Prüfmaschine (<i>engl. Temperature Stress Testing Machine</i>)

Abkürzungen in der Zementchemie

A	Aluminiumoxid Al ₂ O ₃
C	Calciumoxid CaO
F	Eisenoxid Fe ₂ O ₃
H	Wasser H ₂ O
S	Siliziumdioxid SiO ₂
S'	Sulfat SO ₃
C-S-H	Calciumsilicathydrat mit variabler Zusammensetzung
AFm	Monosulfat mit variabler Zusammensetzung
AFt	Trisulfat mit variabler Zusammensetzung

1 Einführung

Autogene Verformungen sind Formänderungen des Zementsteins bzw. des Betons, die ohne äußere Einwirkungen (Last, Temperatur) und ohne Wasseraufnahme oder –abgabe an die Umgebung, also aus dem Material heraus, erfolgen. Autogene Verformungen können als Volumenverringerung (autogenes Schwinden) oder auch als Volumenzunahme (autogenes Quellen) auftreten.

Das Phänomen der autogenen Verformungen von Beton ist bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt [94], [103]. Ihm wurde aber keine große Aufmerksamkeit geschenkt, da die autogenen Verformungen bei herkömmlichen Betonen mit hohen Wassergehalten ($w/z > 0,4$) im Vergleich zum Trocknungsschwinden vernachlässigbar sind. Praktische Relevanz erhielten die autogenen Verformungen erst in den 1980er Jahren mit der Entwicklung Hochfester Betone (HFB) [68]. Wesentliches Merkmal der HFB ist eine weitgehende Reduzierung der Kapillarporosität durch Senkung des Wassergehalts und Zugabe von Mikrofüllern (z.B. Mikrosilica). Dies ist nur durch Zugabe verflüssigender Betonzusatzmittel möglich, die die gute Verarbeitbarkeit des Frischbetons gewährleisten. Das dichtere Gefüge der HFB führt nicht nur zu der angestrebten höheren Festigkeit, sondern auch zu einer stark verringerten Durchlässigkeit, die bereits im jungen Alter die Feuchtebewegung im Beton einschränkt. Eine wasserzuführende Nachbehandlung ist deshalb nur in den oberflächennahen Bereichen wirksam [132]. In tiefer liegenden Bereichen kommt es durch die chemische Bindung des Wassers bei der Zementhydratation zur Selbst austrocknung. Das dadurch verursachte autogene Schwinden der Bindemittelmatrix ist in den ersten 24 Stunden der Hydratation besonders stark ausgeprägt.

HFB verfügen gegenüber herkömmlichen Betonen in der Regel über höhere Zement- bzw. Bindemittelgehalte, was zu einer stärkeren Temperaturerhöhung des Betons infolge der exothermen Hydrationsreaktionen führen kann. Die autogenen Verformungen werden dann durch Temperaturdehnungen überlagert, die beim Abkühlen des Betons eine zusätzliche Volumenverringerung zur Folge haben. Sind diese Volumenänderungen der Zementsteinmatrix behindert, werden Zwangsspannungen in der Bindemittelmatrix induziert (Bild 1.1). Je nach Art der Verformungsbehinderung (äußere oder innere) wird zwischen äußerem Zwang und innerem Zwang unterschieden. Im Gegensatz zum äußeren Zwang führt der innere Zwang zu Eigenspannungen, die keine resultierenden Schnittgrößen im Bauteil zur Folge haben. Diesen Zwangsspannungen stehen auch bei HFB zunächst nur geringe Zugfestigkeiten der Bindemittelmatrix gegenüber, so dass in diesem Zeitraum die Gefahr der Rissbildung infolge autogenen Schwindens am größten ist [128].

Eine weitere Form der Hochleistungsbetone (HLB) stellen Selbstverdichtende Betone (SVB) dar. Das wegen der Gefügestabilität erforderliche geringe Wasser-Mehlkorn-Verhältnis und die besonderen rheologischen Eigenschaften des Frischbetons haben im Vergleich zu herkömmlich verdichteten Betonen ein dichteres Gefüge zur Folge. Bei SVB konnte im Vergleich zu Normalbeton sowohl ein verringertes Porenvolumen als auch eine analog zu HFB verfeinerte Porenstruktur festgestellt werden [105]. Im Gegensatz zu HFB, wurden bei SVB bisher jedoch keine auf autogenes Schwinden zurückzuführende Rissbildungen im jungen Alter beobachtet.

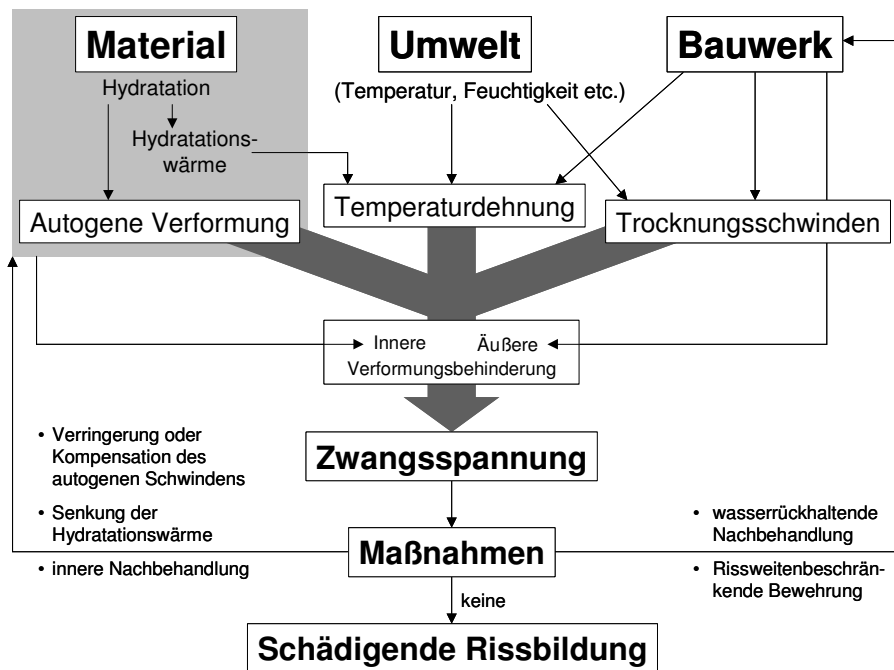


Bild 1.1: Schematische Darstellung der Rissbildungsproblematik bei Hochleistungsbetonen im jungen Alter

In der Mitte der 1980er Jahre traten die ersten auf autogenes Schwinden zurückgeführten Schäden in der Praxis auf [13], [34], [72], worauf ab Anfang der 1990er Jahre eine starke Forschungsaktivität zu diesem Thema einsetzte. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen befasste sich mit der Untersuchung des autogenen Schwindens, der Selbstaustrocknung und der frühen Rissbildung von Hochleistungsbetonen und seit 1996 wurden jährlich internationale Workshops und Konferenzen abgehalten, die sich ausschließlich dieser Thematik widmeten [133], [108], [143], [109], [10], [78], [111]. Darüber hinaus wurden eine Reihe von nationalen und internationalen Komitees gegründet, die ihre Arbeit in Form von Sachstandsberichten bereits abgeschlossen [62], [61], [13], oder ihre Arbeit erst kürzlich aufgenommen haben (RILEM TC DTD¹, RILEM TC ICC²). Die für das autogene Schwinden in Frage kommenden Mechanismen wurden diskutiert und ein allgemeiner Konsens besteht darin, dass kapillare Zugspannungen die Hauptursache des frühen autogenen Schwindens sind. Diese sind im Wesentlichen von der Porenstruktur und dem Grad der Selbstaustrocknung des Porenraums abhängig.

Bei dem größten Teil der in der Literatur beschriebenen Forschung zu dem Thema handelt es sich um empirische Untersuchungen. Da die Selbstaustrocknung und die autogenen Verformungen stark durch die Versuchsbedingungen und durch eine Vielzahl von Materialparametern beeinflusst werden, sind diese Untersuchungen jedoch nur von begrenzter Aussagekraft, und es besteht nach wie vor ein Erklärungsbedarf für die kausalen Zusammenhänge. Scheinbar widersprüchliche Versuchsergebnisse, die auch die Interpretationsschwierigkeiten durch die Anwendung verschiedener Verfahren der Verformungsmessung beinhalten [7],

¹ RILEM Technical Committee 195 – DTD: Recommendation for test methods for autogenous deformation and thermal dilation of early age concrete.

² RILEM Technical Committee 196 – ICC: Internal curing of concretes.

[30], liegen beispielsweise über den Einfluss von hüttensandhaltigen Zementen [89], [128], von Mikrosilica [3], [68], [156], von Flugaschen [130], [145] und von verflüssigenden organischen Zusatzmitteln [4], [81] vor.

Auch wenn dem Autor in der jüngsten Zeit keine Fälle aus der Praxis bekannt sind, in denen das autogene Schwinden als die alleinige Ursache für eine nachhaltige Schädigung des Betons identifiziert wurde, zeigten Laboruntersuchungen, dass vom autogenen Schwinden ein hohes Potenzial für eine Mikro- oder sogar Makrorissbildung ausgeht [3], [19], [89], [128] und diese mit einer Verminderung der angestrebten höheren Festigkeit [139] und Dauerhaftigkeit der Betonbauteile verbunden ist.

Aufgrund der dargestellten Problematik und des bisherigen Kenntnisstands ergibt sich eine Reihe von Fragestellungen, die noch einer umfassenden Klärung bedürfen. Sie betreffen nicht nur die Verformungsmessung, sondern insbesondere auch den Einfluss der Mischungsbestandteile auf den komplexen Prozess der gleichzeitig auftretenden und sich überlagernden Mechanismen, die die frühen autogenen Verformungen von Hochleistungsbetonen bestimmen:

- *Wie können autogene Verformungen und Temperaturdehnungen (ggf. unter praxisnahen Temperaturbedingungen) eines Betons zuverlässig und reproduzierbar ermittelt werden?*

Erforderlich sind Methoden, mit denen Verformungen vor der Erstarrung und Verformungen, die nach der Erstarrung auftreten und bei entsprechender Behinderung Zwangsspannungen induzieren, erfasst und unterschieden werden können. Die Einflüsse des Messverfahrens auf das Messergebnis (Artefakte) müssen vernachlässigbar klein sein. Zudem ist eine adäquate Temperaturkontrolle erforderlich.

- *Wie kann der Zeitpunkt t_0 bestimmt werden, ab dem (autogene) Verformungen Zwangsspannungen in der Bindemittelmatrix induzieren?*

Unmittelbar lässt sich t_0 mit so genannten Temperatur-Spannungs-Prüfmaschinen (TSTM) bestimmen. t_0 ist dann der Zeitpunkt, ab dem die ersten Spannungen registriert werden. Mit anderen Verfahren, wie z.B. der Nadelpenetration mit dem Vicat-Gerät zur Ermittlung der Erstarrungszeiten, werden abweichende Ergebnisse erzielt. Es sind grundlegende Untersuchungen erforderlich, die den strukturellen Zustand von Beton zum Zeitpunkt t_0 definieren und die mit den verschiedenen Verfahren ermittelten Erstarrungszeiten zueinander in Beziehung setzen.

- *Welcher Zusammenhang besteht zwischen Hydratation, Porenstruktur, mechanischen Eigenschaften und autogenen Verformungen?*

Die autogenen Verformungen sind eine direkte Folge der Hydratation. Die kapillaren Spannungen, als Hauptursache des autogenen Schwindens, sind wesentlich von der Porenstruktur des Betons abhängig. Die Porenstruktur unterliegt aber auch selbst, gerade im jungen Alter, starken hydrationsbedingten Veränderungen.

Den wirkenden Kräften steht der Verformungswiderstand (Steifigkeit) des Festkörpers entgegen, der im Laufe der Hydratation zunimmt. Für eine Beurteilung der in Frage kommenden Mechanismen bzw. der wirkenden Kräfte müssen die gemessenen Verformungen deshalb in Beziehung zur Hydratation und zu den sich durch die Hydratation verändernden Eigenschaften des Gefüges gesetzt werden.

- *Wie ist der Einfluss von Zusatzstoffen auf die Gefüge- und Porenstrukturbildung und somit auf die Verformung und die Verformbarkeit der schwindwirksamen Bindemittelmatrix?*

Hierbei ist insbesondere der Einfluss der mineralischen Zusatzstoffe von Interesse, die bei SVB zum Teil in erheblichen Mengen zugegeben werden. Dies sind üblicherweise Gesteinsmehle, wie z.B. Kalkstein- oder Quarzmehle, und Steinkohlenflugaschen (SFA). Bei SVB sind die Ursachen für das im Vergleich zu HFB offensichtlich schwächer ausgeprägte autogene Schwinden und eine Übertragbarkeit auf HFB zu untersuchen, die ihrerseits häufig mit Zusatz von reaktiver Mikrosilica hergestellt werden. Im Falle der SFA ist neben dem Einfluss ihrer Granulometrie auch ihre puzzolanische Reaktivität (analog zur Mikrosilica) zu untersuchen. Auch Kalkstein- und Quarzmehle sind in geringem Umfang reaktiv. Zu untersuchen ist, ob diese Reaktionen einen Einfluss auf die autogenen Verformungen haben können.

- *Wie ist der Einfluss organischer Betonzusatzmittel auf die autogenen Verformungen?*

Es ist zu untersuchen, ob sich der Einfluss von Fließmitteln auf die Frischbetoneigenschaften beschränkt, oder ob sich ihre Zugabe, wie etwa bei Schwindreduzierern, auch auf die Festbetoneigenschaften auswirkt. Da noch nicht abschließend geklärt ist, in wie weit die Schwindreduzierer die Hydratationsreaktionen und die Strukturentwicklung beeinflussen, ist es erforderlich, ihre Wirkungsmechanismen und deren Wirkamsamkeitsdauer zu untersuchen.

2 Zielstellung und Inhalt der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Klärung des Einflusses der Mischungsbestandteile und der Mischungszusammensetzung auf die frühen autogenen Verformungen von Hochleistungsbetonen, um den Kenntnisstand im Hinblick auf die dadurch bestehende Rissgefahr im jungen Alter zu erweitern. Dem Einfluss mineralischer Zusatzstoffe und verflüssigender organischer Zusatzmittel, die in der Praxis üblicherweise zum Einsatz kommen, gilt die besondere Aufmerksamkeit.

Da der Schwerpunkt in der Beurteilung freier Verformungen liegt, werden ausschließlich Bindemittelleime ohne verformungsbehindernde Gesteinskörnungen untersucht. Die frühe Rissbildung selbst ist deshalb nicht zentraler Gegenstand dieser Arbeit. Im Mittelpunkt steht die Bindemittelmatrix von Hochfesten und Selbstverdichtenden Betonen. Im Unterschied zu einem großen Teil der bisherigen Veröffentlichungen zu diesem Thema steht dabei nicht ein rein empirischer Vergleich unterschiedlicher Rezepturen im Vordergrund, sondern die systematische Untersuchung der Ursachen für die verschiedenen Einflüsse auf das autogene Verformungsverhalten der Bindemittelmatrix. Hierfür ist es erforderlich, die gemessenen autogenen Verformungen sowohl mit der Hydratation als auch mit der sich durch die Hydratation entwickelnden Porenstruktur und den mechanischen Eigenschaften des Festkörpers in Beziehung zu setzen (Bild 2.1).

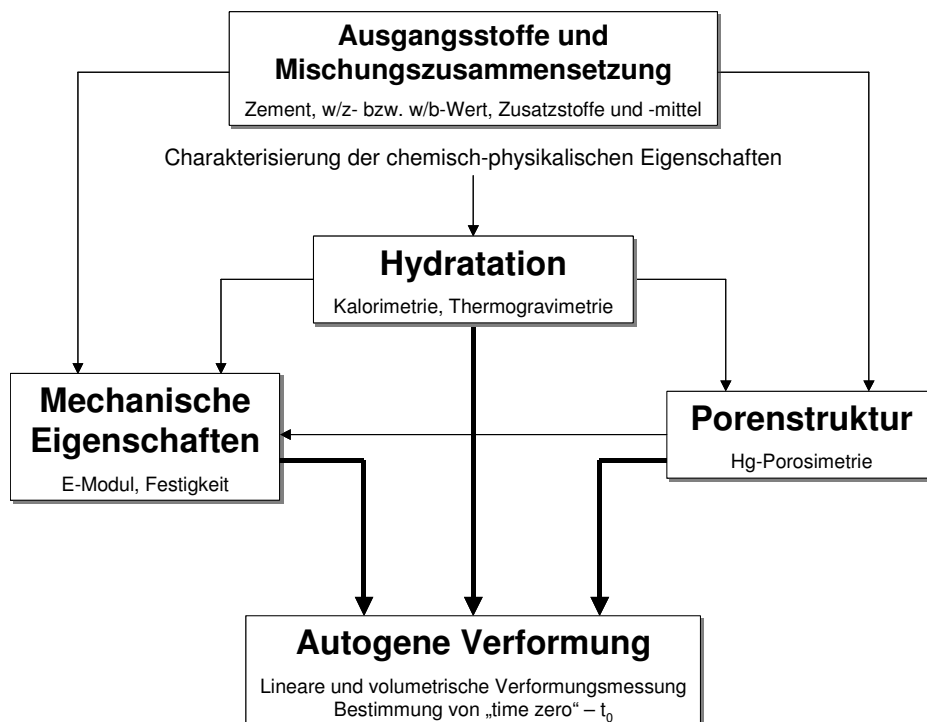


Bild 2.1: Schematische Darstellung der Untersuchungen

Die autogenen Verformungen von Hochleistungsbetonen nehmen mit der einsetzenden Hydratationsbeschleunigung und der in diesem Zeitraum beginnenden Erstarrung stark zu. Der größte Teil der autogenen Verformungen erfolgt während der Erstarrung und in der frühen Erhärtungsphase des Zementsteins. Zur Verfolgung der Zielstellung ist deshalb eine reproduzierbare und frühestmöglich beginnende Verformungsmessung erforderlich. In Vorversuchen soll geklärt werden, welche Art der Verformungsmessung (linear oder volumetrisch) dafür am geeignetsten ist. Auf der anderen Seite ist für die Beurteilung spannungsinduzierender Verformungen der Zeitpunkt („Time Zero“ – t_0) maßgeblich, ab dem sich mit der Erstarrung ein durchgehender Festkörper ausbildet, in dem relevante Spannungen übertragen werden können, wenn davon ausgegangen wird, dass Verformungen, die vor diesem Zeitpunkt erfolgen, keinen Einfluss auf die spätere Spannungsentwicklung und Rissbildung haben. Es werden theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von t_0 durchgeführt.

Da die autogenen Verformungen eine direkte Folge der Hydratation des Zements und der reaktiven Zusatzstoffe sind, ist eine Quantifizierung des Hydratationsfortschritts erforderlich, um das Verformungsverhalten verschiedener Mischungszusammensetzungen beurteilen und vergleichen zu können. Ein wichtiger Parameter ist dabei der Hydratationsgrad. Er bildet den Reaktionsfortschritt ab und es lässt sich mit seiner Hilfe der Grad der Selbst austrocknung der Bindemittelmatrix abschätzen. Mit thermoanalytischen Verfahren soll deshalb untersucht werden, welchen Einfluss die Zusatzstoffe und Zusatzmittel auf die Zementhydratation haben, in welchem Umfang die Reaktionen der mineralischen Zusatzstoffe zum Tragen kommen und ob diese Reaktionen einen Einfluss auf die autogenen Verformungen haben können. Darüber hinaus ist ein Ansatz für den Hydratationsgrad zu ermitteln, der die Hydratation der reaktiven Zusatzstoffe berücksichtigt.

Die Hydratation und die Gefügeeigenschaften der Bindemittelmatrix, die besonders im jungen Alter starken hydratationsbedingten Veränderungen unterliegen, werden wesentlich durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe bestimmt. Voraussetzung für die Beurteilung ihres Einflusses ist deshalb eine Charakterisierung dieser Eigenschaften.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollen dazu beitragen, künftig durch die Wahl geeigneter Ausgangsstoffe und durch eine optimierte Mischungszusammensetzung spannungsinduzierende autogene Verformungen zu reduzieren und somit eine schädliche frühe Rissbildung bei Hochleistungsbetonen zu vermeiden. Darüber hinaus sollen Erkenntnisse gewonnen werden, die helfen, in der Zukunft das Verformungsverhalten von Hochleistungsbetonen in einem Modell zu beschreiben und in Abhängigkeit der Eigenschaften der Ausgangsstoffe, der Mischungszusammensetzung und der Hydratationsbedingungen vorherzusagen.

3 Autogene Verformungen als Folge der Hydratation

3.1 Terminologie

Die Terminologie zu autogenen Verformungen ist in der Literatur nicht einheitlich [27], [45]. Für dasselbe Phänomen werden verschiedene Begriffe verwendet oder verschiedene Phänomene werden mit denselben Begriffen beschrieben. Um Missverständnisse zu vermeiden wird in dieser Arbeit deshalb eine Definition der autogenen Phänomene in Anlehnung an *JENSEN & HANSEN* [68], [72] vorgenommen (Bild 3.1).

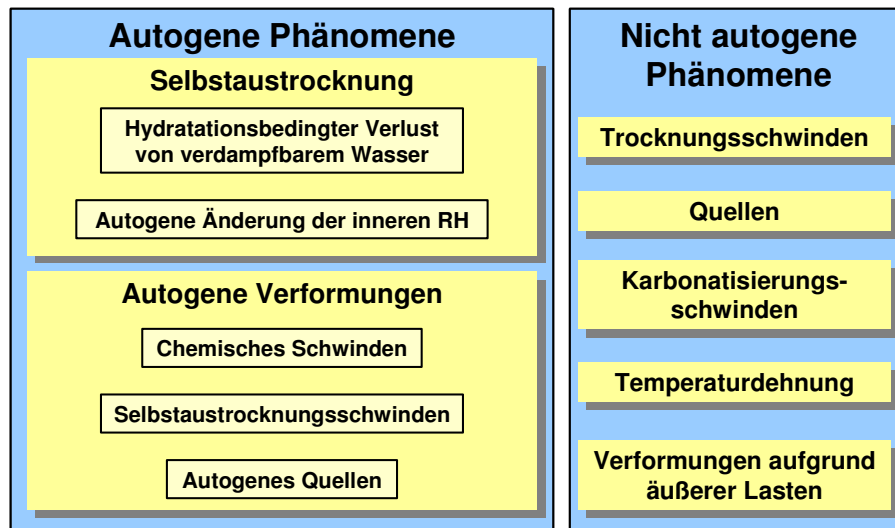


Bild 3.1: Definition autogener und nicht autogener Phänomene in Anlehnung an [68], [72]

Selbstaustrocknung

Durch die Hydratation verursachter Verlust von verdampfbarem Wasser in einem erstarrten zementgebundenen Materialsystem.

Autogene Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit im Porenraum (innere RH)

Änderung der inneren RH in einem geschlossenen, isothermen, zementgebundenen Materialsystem, das keinen äußeren Kräften ausgesetzt ist. Die innere RH ist die relative Feuchtigkeit im gasgefüllten Porenraum, die mit der Porenlösung im Gleichgewicht steht und u.a. von der Konzentration gelöster Salze abhängig ist.

Autogene Verformung

Verformung eines geschlossenen, isothermen, zementgebundenen Materialsystems, das keinen äußeren Kräften ausgesetzt ist. Dies kann sowohl Kontraktion (autogenes Schwinden) als auch Expansion (autogenes Quellen) sein.

Chemisches Schwinden

Absolute Volumenverringerung durch Hydratationsreaktionen.

Selbstaustrocknungsschwinden

Durch das chemische Schwinden bzw. die Selbstaustrocknung verursachte autogene Verformung (autogenes Schwinden) eines erstarrten zementgebundenen Materialsystems. Das Selbstaustrocknungsschwinden führt bei entsprechender Verformungsbehinderung zu äuße-

rem oder innerem Zwang, weshalb es in dieser Arbeit als „spannungsinduzierendes autogenes Schwinden“ bezeichnet wird.

Autogenes Quellen

Durch die Hydratation hervorgerufene Volumenzunahme in einem geschlossenen, isothermen, zementgebundenen Materialsystem.

Der Begriff *geschlossen* bedeutet, dass kein Materieaustausch zwischen dem zementgebundenen Material und der Umgebung erfolgt. Der Begriff *isotherm* bedeutet, dass die Temperatur konstant ist. Selbst austrocknung und autogene Verformungen finden auch statt, wenn die Temperatur nicht konstant ist und ein Materieaustausch mit der Umgebung stattfindet. In diesem Fall werden die autogenen Phänomene durch äußere Einflüsse überlagert und beeinflusst.

3.2 Hydratation und Gefügeentwicklung

Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel, das durch chemisch-mineralogische Reaktionen mit Wasser sowohl an der Luft als auch ohne vorherige Luftlagerung unter Wasser selbständig erhärtet. Alle Reaktionen der Zementbestandteile mit Wasser werden unter dem Begriff „Hydratation“ zusammengefasst. Zum Verständnis des Hydratationsprozesses, der sich in mehrere Phasen unterteilen lässt, und der damit verbundenen Struktur- und Volumenänderungen, ist es notwendig, in den folgenden Abschnitten die Bestandteile des Zements und der reaktiven Zusatzstoffe sowie ihre Hydratationsreaktionen darzustellen und zu erläutern.

3.2.1 Portlandzement

3.2.1.1 Zusammensetzung und Hydratation

Aus den Hauptbestandteilen Calciumoxid (CaO), Siliciumdioxid (SiO_2) sowie Oxiden des Aluminiums (Al_2O_3) und des Eisens (Fe_2O_3) des Rohmehls entstehen durch Sintern folgende Hauptverbindungen (Klinkerphasen):

Tricalciumsilicat (Alit)	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C_3S)
Dicalciumsilicat (Belit)	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C_2S)
Tricalciumaluminat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	(C_3A)
Tetracalciumaluminatferrit	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	(C_4AF)

Nebenbestandteile des Zementklinkers sind das freie CaO (Freikalk) und das freie MgO (Periklas).

Zur Erstarrungsregelung werden dem Zement beim Mahlen Calciumsulfate zugegeben. Je nach Reaktivität des C_3A -Anteils im Klinker werden unterschiedliche Arten von Sulfatträgern wie Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CS}'\text{H}_2$), der beim Mahlen teilweise entwässert, Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CS}'\text{H}_{1/2}$) oder Anhydrit (CaSO_4 bzw. CS') verwendet, und deren Zusatz nach Art und Menge optimiert.

Bei der Hydratation von Portlandzement werden die wasserfreien Klinkerphasen in komplexe Hydrate umgewandelt. Es handelt sich dabei um exotherme Reaktionsprozesse, bei denen die Klinkerphasen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten hydratisieren (Bild 3.2) und dabei verschieden große Hydratationswärmemengen freisetzen.

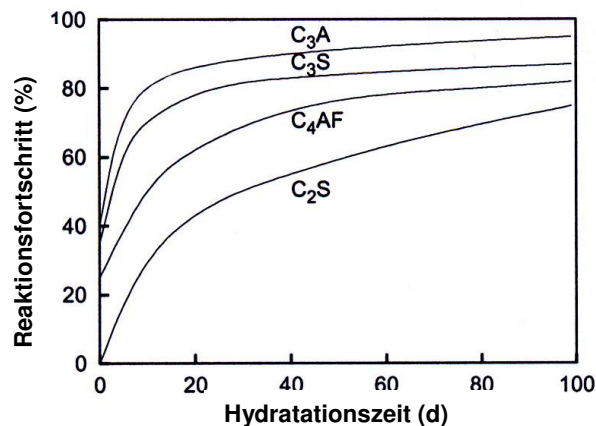


Bild 3.2: Hydratationskinetik der Klinkerphasen [136]

Hauptreaktionsprodukt der Zementhydratation sind die Calciumsilicathydrate (C-S-H), die aus den Silicatphasen C_3S und C_2S gebildet werden. Die Zusammensetzung der C-S-H kann nur abgeschätzt werden. Sie variiert sowohl im C/S-Verhältnis (1,5 bis 2) als auch im Wassergehalt. Die in der Literatur am häufigsten genannten C-S-H-Zusammensetzungen und die zu Grunde gelegten Hydratationsreaktionen sind in Tabelle 3.1 vereinfacht dargestellt. C_3S und C_2S bilden zwar prinzipiell die gleichen Hydratationsprodukte, jedoch verläuft die Hydratation des C_2S sehr viel langsamer als die des C_3S .

Tabelle 3.1: Hydratation der Silicatphasen zu C-S-H

Klinkerphase	Reaktionspartner	Hydratphase
C_3S	allgemein: $C_3S + (3-x+y) H^{4)}$ $C_3S + 5,3 H^{1) 6)}$ $2 C_3S + 6 H^{2) 3) 5)}$	allgemein: $C_xSH_y + (3-x) CH$ $C_{1,7}SH_4 + 1,3 CH$ $C_3S_2H_3 + 3 CH$
C_2S	allgemein: $C_2S + (2-x+y) H^{4)}$ $C_2S + 4,3 H^{1) 6)}$ $2 C_2S + 4 H^{2) 3) 5)}$	allgemein: $C_xSH_y + (2-x) CH$ $C_{1,7}SH_4 + 0,3 CH$ $C_3S_2H_3 + CH$

mit C: CaO, S: SiO_2 , H: H_2O

¹⁾ nach [14], ²⁾ nach [123], ³⁾ nach [131], ⁴⁾ nach [53], ⁵⁾ nach [142], ⁶⁾ nach [144]

Die Hydratationsreaktionen der Aluminatphasen C_3A und C_4AF hängen stark vom Sulfatangebot ab (Tabelle 3.2). In Anwesenheit von ausreichend Sulfat reagieren die Aluminatphasen zu wasserreichem Trisulfat (Ettringit bzw. AFt). Bei geringerem Sulfatangebot werden Mono-sulfat (AFm) oder Calciumaluminat(ferrit)hydrate gebildet. Die Hydratation des C_4AF läuft sehr viel langsamer als die des C_3A ab und ist stark vom Eisengehalt abhängig.

Tabelle 3.2: Hydratationsreaktionen der Aluminatphasen

Klinkerphase	Reaktionspartner	Hydratphase
C ₃ A mit Calciumsulfat	C ₃ A + 3 CS' + 32 H ³⁾	C ₆ AS' ₃ H ₃₂ Trisulfat, Ettringit
	C ₃ A + 3 CS'H ₂ + 26 H ^{1) 2) 5) 6)}	
	C ₃ A + CS'H ₂ + 10 H ²⁾	C ₄ AS'H ₁₂ Monosulfat
	2 C ₃ A + C ₆ AS' ₃ H ₃₂ + 4H ^{1) 5) 6)}	3 C ₄ AS'H ₁₂ Monosulfat
C ₃ A ohne Calciumsulfat	C ₃ A + CH + 18 H ³⁾	C ₄ AH ₁₉ Calciumaluminathydrat
	C ₃ A + CH + 12 H ^{2) 4) 5) 6)}	C ₄ AH ₁₃
	C ₃ A + 6 H ^{1) 3) 4)}	C ₃ AH ₆ Hydrogranat
C ₄ AF mit Calciumsulfat	C ₄ AF + 3CS'H ₂ + 30 H ¹⁾	C ₆ AS' ₃ H ₃₂ + CH + FH ₃
	C ₄ AF + 3CS'H ₂ + 27 H ⁵⁾	C ₆ (A·F)S' ₃ H ₃₂ + CH AFt
	2C ₄ AF + C ₆ AS' ₃ H ₃₂ + 12H ¹⁾	3 C ₄ AS'H ₁₂ + 2 CH + 2 FH ₃
	2C ₄ AF + C ₆ (A·F)S' ₃ H ₃₂ + 12H ⁵⁾	3 C ₄ (A·F)S'H ₁₂ + 2 CH AFm
C ₄ AF ohne Calciumsulfat	C ₄ AF + 4 CH + 22 H ^{2) 3)}	C ₄ AH ₁₃ + C ₄ FH ₃
	C ₄ AF + 2 CH + 10 H ^{5) 6)}	C ₃ AH ₆ -C ₃ FH ₆ ⁵⁾ oder 2C ₃ (A,F)H ₆ ⁶⁾ Hydrogranat
	C ₄ AF + 10 H ¹⁾	C ₃ AH ₆ + CH + FH ₃

mit C: CaO, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, H: H₂O, S': SO₃

¹⁾ nach [14], ²⁾ nach [123], ³⁾ nach [131], ⁴⁾ nach [53], ⁵⁾ nach [142], ⁶⁾ nach [144]

Nach LOCHER ET AL. [87] und JENNINGS ET AL. [64] lässt sich die Hydratation in eine frühe, mittlere und späte Stufe unterscheiden.

I Frühe Stufe: Sofort nach der Wasserzugabe kommt es zur Reaktion des Zements. Diese frühe Reaktion dauert nur einige Minuten an und wird als Initial- oder Präinduktionsperiode bezeichnet. Sie korrespondiert mit dem ersten Peak (1) in Bild 3.3. Diese anfängliche Wärmeentwicklung ist nach TAYLOR [141] auf eine Kombination aus exothermer Befeuchtung, Lösung von Ca²⁺- und Sulfat-Ionen und ersten Hydratationsreaktionen zurückzuführen. Eine Rehydratation des Halbhydrats kann in dieser Phase zur Wärmeentwicklung beitragen. Die ersten Hydratationsprodukte sind im Wesentlichen Trisulfat (Ettringit bzw. AFt-Phasen), das aus den Aluminatphasen unter Mitwirkung des Sulfatträgers in Form sehr feiner dünner Kristalle unmittelbar auf der Oberfläche der Zementpartikel gebildet wird, und Calciumhydroxid (Ca(OH)₂ bzw. CH) in Form hexagonaler Kristalle. Die Anfangshydrolyse bewirkt den sofortigen Anstieg des pH-Werts in der wässrigen Lösung. Diese lebhaften Anfangsreaktionen klingen nach einigen Minuten ab und es folgt eine Periode, in der für einige Stunden die Hydratationsreaktionen sehr langsam ablaufen (Ruhe- bzw. Induktionsperiode). Mehrere Autoren [41], [87] haben festgestellt, dass die chemische Zusammensetzung (Ionen-Konzentrationen) der Porenlösung während dieser Periode mehr oder weniger konstant bleibt. Es werden jedoch weiterhin Ettringit und CH sowie erste Calciumsilicathydrate (C-S-H) gebildet.

Es existieren verschiedene Erklärungen für die frühe Hydratation und für das Ende der Ruheperiode. Eine der meistgenannten ist die Ausbildung einer lokalen oder ganzflächigen

Membran bzw. Schutzschicht aus ersten Hydratationsprodukten auf den Zementpartikeln, die eine weitere Hydratation behindern.

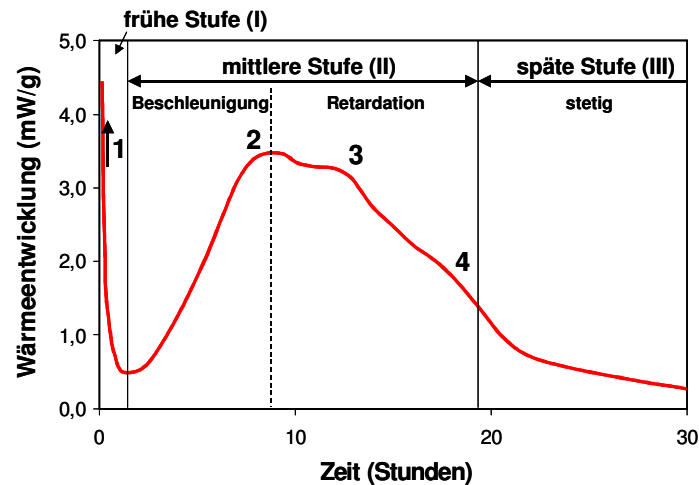


Bild 3.3: Typische Wärmeentwicklung eines Zements bei 20 °C

II Mittlere Stufe: Die mittlere Stufe beginnt mit dem Ende der Ruheperiode. Dem Membrankonzept folgend wurden verschiedene Theorien für die Mechanismen entwickelt, die das Ende der Ruheperiode verursachen. Nach *JENNINGS & PRATT* [63] brechen die Schutzschichten durch osmotischen Druck auf. *LUDWIG ET AL.* [88] haben vorgeschlagen, dass ein ständiges Aufreißen und nachfolgendes Heilen der Schutzschicht stattfindet, bis der dafür benötigte Sulfatträger aufgebraucht ist. Diese Theorie würde erklären, warum die Dauer der Ruheperiode vom Gehalt des Sulfatträgers und von der spezifischen Oberfläche des Zements abhängt.

Nach dem Ende der Ruheperiode werden die eigentlichen Hydratationsreaktionen in Gang gesetzt. Diese verlaufen zunächst sehr schnell (Beschleunigungsperiode). C_3S und C_2S reagieren mit Wasser zu amorphem C-S-H und kristallinem CH. Nach *LOCHER* [87] sind die in dieser Stufe gebildeten C-S-H langfaserig. Sie wachsen in den Porenraum und bilden erste Brücken zwischen den Zementpartikeln. Nach *JENNINGS* [65] bzw. *TENNIS & JENNINGS* [144] existieren zwei Arten von C-S-H. Da ein ausreichend großer Porenraum zur Verfügung steht, werden in der mittleren Stufe überwiegend C-S-H mit einer geringeren Dichte („low density“ LD C-S-H) gebildet. C_3A und C_4AF bilden zusammen mit den Sulfatträgern zunächst weiterhin Ettringit bzw. Aft-Phasen. Sobald die Sulfatträger verbraucht sind, werden aus den Aft-Phasen (Trisulfat) AFm-Phasen (Monosulfat) gebildet. Die freigesetzten Sulfate reagieren dann mit den Aluminaten zu AFm-Phasen. Darüber hinaus reagieren die Aluminate zu Calciumaluminat- bzw. Calciumaluminatferrit-Hydraten. Die mittlere Stufe korrespondiert in der Wärmeentwicklung mit einem zweiten Peak (2), dem die Retardationsperiode folgt. Oft zeigt sich in dieser Periode eine Schulter oder ein deutlich ausgeprägter Peak (3), der mit der Neubildung von Ettringit bzw. Aft in Verbindung gebracht wird [141].

III Späte Stufe: In dieser Stufe erfolgt der Übergang von der Retardations- in die stetige oder Finalperiode. In dieser Periode bildet sich eine dichte Schicht von Hydratationsprodukten um die Zementpartikel. Der Hydratationsprozess wird durch die Diffusionsrate der Ionen durch die Hydratschicht kontrolliert. Da die Reaktionspartner nicht mehr in beliebiger Menge zur

Verfügung stehen, werden die Reaktionen mehr und mehr verlangsamt. Die Wärmefreisetzungsrate nimmt entsprechend ab. In der späten Stufe werden nach *LOCHER* [87] hauptsächlich kurzfasrige C-S-H und CH gebildet. Nach *JENNINGS* [65] bzw. *TENNIS & JENNINGS* [144] verfügen die in dieser Stufe gebildeten C-S-H über eine höhere Dichte („high density“ HD C-S-H) als die C-S-H, die in der mittleren Stufe gebildet werden. Sind die Sulfatträger verbraucht, bilden sich kristalline Calciumaluminat- und Calciumaluminatferrithydrate. Ettringit sowie AFt werden in Monosulfat bzw. AFm umgewandelt, womit die schwächer ausgeprägte Schulter (4) in Bild 3.3 assoziiert wird [141].

Als Folge der Hydratation entwickelt sich das Zement-Wasser-System von einer konzentrierten Suspension zu einem porösen Festkörper. Den Übergang bildet die Erstarrung. Nach *LOCHER* [87] ist die Erstarrung auf eine Rekristallisation des Ettringits in der Ruheperiode zurückzuführen. Längere Ettringitkristalle überbrücken den Raum zwischen den Zementpartikeln und rufen auf diese Weise die erste Verfestigung hervor. Nach *TAYLOR* [141] fällt die Erstarrung jedoch in die Beschleunigungsperiode und korrespondiert deshalb mit einer schnellen C-S-H- und CH-Bildung. Mikrostrukturuntersuchungen zeigten, dass in dieser Periode nur geringe Veränderungen in der Menge und in der Morphologie des Ettringits auftreten und dass das sekundäre Ettringitwachstum später einsetzt. Die Ähnlichkeit zwischen dem Erstarrungsverhalten von Portlandzement und C_3S und die Beziehung zwischen Erstarrung und Mikrostrukturentwicklung bei C_3S -Leimen ist ein Hinweis darauf, dass auch die normale Erstarrung bei Portlandzementen wie die Festigkeitsbildung primär von den Silicatreaktionen abhängt.

Der Zementstein besteht aus den Hydratationsprodukten, den noch nicht hydratisierten Bestandteilen des Zements, den stets vorhandenen Poren sowie aus adsorbiertem und (freiem) Kapillarwasser. Eine ausschlaggebende Rolle bei allen Schwind- und Quellvorgängen spielt das in den Poren des Zementsteins befindliche Wasser. Der Entzug von Wasser bewirkt eine Volumenabnahme (Schwinden), während die Zufuhr von Wasser eine Volumenzunahme (Quellen) zur Folge hat.

Der Gefügebau und die Gefügeänderungen infolge der Hydratationsreaktionen sind bis heute noch nicht abschließend geklärt. Grund dafür sind die extreme Feinheit der Hydratationsprodukte und deren variable Zusammensetzung. Aus den beobachteten makroskopischen Eigenschaften des Zementsteins wurden deshalb Rückschlüsse auf dessen Gefügeentwicklung gezogen und verschiedene Modelle entwickelt, von denen im Folgenden zwei genannt werden, da sie für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von großer Bedeutung sind.

3.2.1.2 Powers-Brownyard Modell

POWERS & BROWNARD [117] entwarfen ein Modell, bei dem im Zementstein unhydratisierter Zement, Hydratationsprodukt und Poren vorliegen. Die bei der Hydratation entstandenen Phasen werden nicht unterschieden und wegen ihrer kolloidalen Größe als Zementgel bezeichnet. Dieses wurde von *POWERS* [118] als eine feste Substanz beschrieben, die etwa zwei mal mehr Raum einnimmt, als der unhydratisierte Zement. Das Zementgel selbst ist porös, da die Hydratationsprodukte den durch die Ausgangsstoffe eingenommenen Raum nicht ausfüllen können (Gelporen).

Im Zementstein ist das Zementgel durch Kapillarporen mehr oder weniger aufgelockert (Bild 3.4). Zu Beginn der Hydratation stellen die Kapillarporen den ursprünglich wassergefüllten

Raum dar. Da das Zementgel mehr Raum einnimmt als der Zement, aus dem es entstanden ist, nimmt das Kapillarporenvolumen mit fortschreitender Hydratation ab, während das Gelporenvolumen zunimmt.

POWERS & BROWNYARD [117] stellten durch Auswertung von Wasserdampfsorptionsisothermen fest, dass die Eigenschaften des Zementgels unabhängig waren vom w/z-Wert und vom Hydratationsgrad, und nur leicht abhängig von den Merkmalen der einzelnen Zemente. Sie nahmen deshalb an, dass das Zementgel einen konstanten Gehalt an chemisch (etwa 0,23 g/g reagierter Zement) und physikalisch (etwa 0,19 g/g reagierter Zement) gebundenem Wasser sowie einen festen Volumenanteil der Gelporen von 28 % mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 2 nm besitzt.

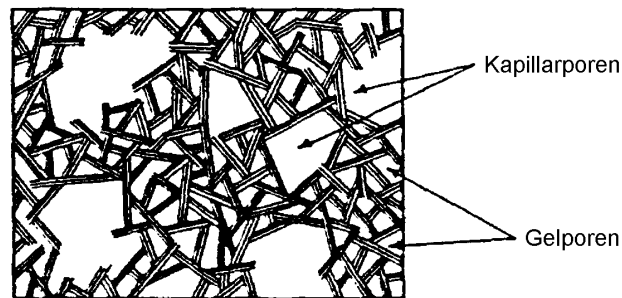


Bild 3.4: Schematischer Aufbau des Zementgels nach Powers (aus [138])

Dabei liegen verschieden gebundene Wasserarten im Zementstein vor (Bild 3.5):

- Chemisch gebundenes Wasser (bei 105 °C nicht verdampfbar)
Als Hydratwasser in die Reaktionsprodukte eingebaut.
- Adsorbiertes Wasser (Gelwasser – bei 105 °C verdampfbar)
Durch Oberflächenkräfte gebundenes Wasser, dass für die Hydratation nicht zur Verfügung steht.
- Freies Wasser (Kapillarwasser – bei 105 °C verdampfbar)
Dieses Wasser befindet sich in den Kapillarporen, ist nicht gebunden und steht für die Hydratation zur Verfügung.

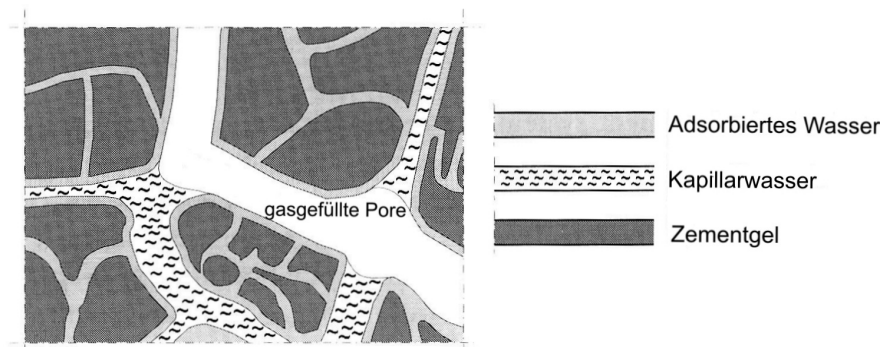


Bild 3.5: Schematische Darstellung der Wasserarten im Porensystem eines Zementsteins [29]

Die Ergebnisse von *POWERS & BROWNYARD* [117] implizierten, dass alle Klinkerphasen über die gleiche Reaktionskinetik verfügen. Die Innovation des Modells bestand in der Möglichkeit, die Hydratation des Zements quantitativ zu beschreiben. Die Zusammensetzung des Zementsteins kann in Abhängigkeit des Hydratationsgrades angegeben werden, wobei keine Information über dessen Mikrostruktur enthalten ist. Das Gesamtvolumen von Zement und Wasser vor der Hydratation ist gleich der Summe der Volumina während der Hydratation:

$$V_{\text{tot}} = V_{z,0} + V_{w,0} = V_z(\alpha) + V_g(\alpha) + V_c(\alpha) \quad (3.1)$$

V_{tot}	Gesamtvolumen (m ³)
$V_{z,0}$	Volumen des Zements vor der Hydratation (m ³)
$V_{w,0}$	Volumen des Zugabewassers (m ³)
$V_z(\alpha)$	Volumen des unhydratisierten Zements (m ³)
$V_g(\alpha)$	Zementgelvolumen (Hydratationsprodukte + Gelporen) (m ³)
$V_c(\alpha)$	Kapillarporenvolumen (m ³)
α	Hydratationsgrad (Abschnitt 3.2.4) (1)

3.2.1.3 Feldman-Sereda Modell

Aus den Ergebnissen von Sorptionsmessungen mit Wasserdampf und Stickstoff leiteten *FELDMAN & SEREDA* [37] ein differenzierteres Modell des Zementsteins ab. Danach besteht das Zementgel aus aufgerollten Schichten, die an einigen Stellen durch die chemische Bindung der Hydratationsprodukte zusammenhängen (Bild 3.6). Sie unterschieden zwischen Wasser, das auf den Oberflächen adsorbiert und dem zwischen den Schichten eingebauten Zwischenschichtwasser, welches dem Feststoff zugerechnet wird (ihrer Ansicht nach ist ein Teil des von *POWERS & BROWNYARD* [117] beschriebenen Gelwassers als Zwischenschichtwasser in den Hydratationsprodukten chemisch gebunden). Es wird deshalb keine Unterscheidung zwischen gebundenem Wasser und Kapillarwasser vorgenommen. Bei 105 °C werden nicht nur Gel- und Kapillarwasser, sondern auch Zwischenschichtwasser, also in den Hydratationsprodukten gebundenes Wasser, ausgetrieben.

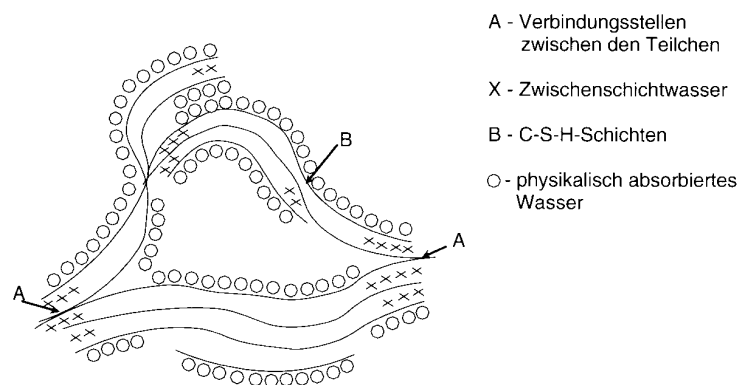


Bild 3.6: Zementsteinmodell nach *Feldman & Sereda* (aus [138])

3.2.1.4 Porenarten im Zementstein

Das Porensystem im Zementstein besteht aus Poren in einem Größenbereich von einem Nanometer bis mehreren Millimetern, wobei die Porengrößenverteilung mehr oder weniger

kontinuierlich ist. Im Allgemeinen wird eine Unterscheidung in drei Porengrößenbereiche vorgenommen: Gelporen, Kapillarporen und Luftporen. Die von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Größenordnungen und Bezeichnungen der Porenarten können der schematischen Darstellung in Bild 3.7 [29] entnommen werden.

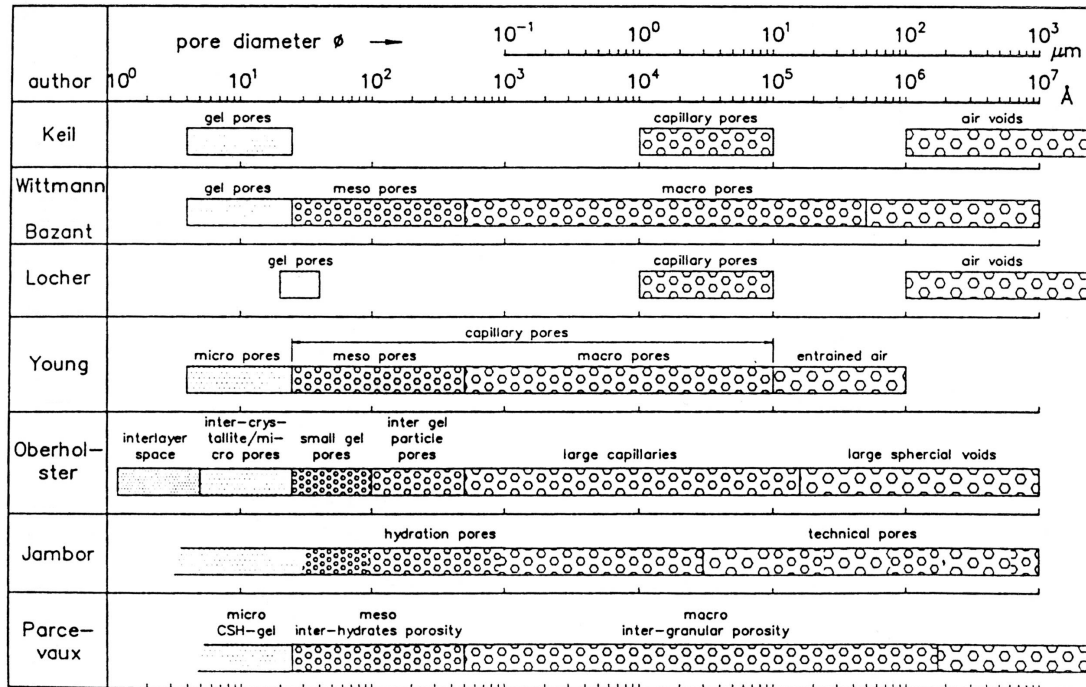


Bild 3.7: Klassifizierung der Poren – Größenordnungen und Bezeichnungen [29]

Für die Auswertung der mit der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Porenradienverteilungen in Abs. 5.3.2 wird auf die Klassifizierung des Porenraums nach *Wittmann/Bazant* bzw. *Young* zurückgegriffen. Hierbei werden die Kapillarporen in Meso- und Makroporen unterteilt. Die Mesoporen sind wegen ihrer Größe von besonderer Bedeutung für das autogene Schwinden (Abs. 3.3.4).

3.2.2 Zusammensetzung und Hydratation der Puzzolane

Puzzolane sind künstliche oder natürliche (vulkanische) mineralische Stoffe. Sie enthalten einen hohen Anteil lösliches SiO_2 und teilweise reaktionsfähiges Al_2O_3 . Wegen ihres relativ geringen CaO -Gehalts haben Puzzolane im Unterschied zu Portlandzement keine unmittelbaren hydraulischen Eigenschaften. Natürliche Puzzolane sind z.B. vulkanischer Tuff oder Trass. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die künstlichen Puzzolane Steinkohlenflugasche und Mikrosilica untersucht.

3.2.2.1 Steinkohlenflugasche (SFA)

SFA sind die nicht brennbaren mineralischen Bestandteile der Steinkohle (Hauptbestandteile SiO_2 , und Al_2O_3 , daneben Fe_2O_3 , CaO , MgO u.a.), die in den Feuerungen von Kraftwerken zunächst hoch erhitzt werden und dann als schnell gekühlte, überwiegend glasig erstarrte Gesteinsschmelze in Form von runden Partikeln mit glatter Oberfläche (Bild 3.8) im Elektrofilter dem Rauchgas entzogen werden. Durch Gasbildung innerhalb der Partikel können auch Hohlkugeln entstehen. SFA sind aufgrund der Entstehungsbedingungen ein inhomogener

und schwierig zu charakterisierender Stoff, in dem auch eine Reihe von kristallinen Bestandteilen enthalten ist [140]. Die chemische Zusammensetzung, die praktisch ausschließlich durch die Herkunft der Kohle und nur in geringem Maße durch die Betriebsbedingungen im Kraftwerk beeinflusst wird, hat nur eine beschränkte Aussagekraft über die Reaktivität einer Flugasche, wobei die Hydratation vor allem vom Kornanteil kleiner 10 µm getragen wird [131].

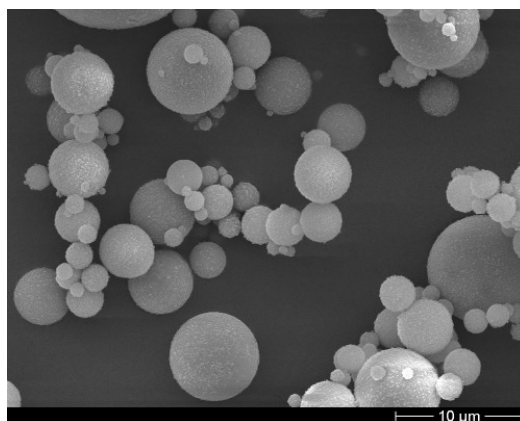


Bild 3.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer SFA

3.2.2.2 Mikrosilica

Als Betonzusatzstoff verwendete Mikrosilica fallen als industrielles Nebenprodukt bei der Siliziumherstellung in den Filtern der Elektroofenabluft an. Das in den Rauchgasen enthaltene Siliziumoxid SiO reagiert bei etwa 1700 °C mit dem Sauerstoff der Abluft und kondensiert staubförmig als amorphes Siliziumdioxid SiO_2 . Diese in großen Mengen anfallenden Stäube werden daher auch als Silica Fume bezeichnet und können größere und wechselnde Anteile anderer Stoffe enthalten. Mikrosilica bestehen je nach Herstellungsprozess zu 75 % (Ferrosiliziumproduktion) bis 95 % (Siliziumproduktion) aus amorphem Siliziumdioxid. Die Mikrosilicapartikel besitzen eine runde Kornform und einen mittleren Korndurchmesser von etwa 0,1 µm. Sie sind damit etwa 100mal kleiner als Zementpartikel (Bild 3.9). Die spezifische Oberfläche beträgt 19 bis 25 m²/g (Stickstoff-Adsorption) [2].

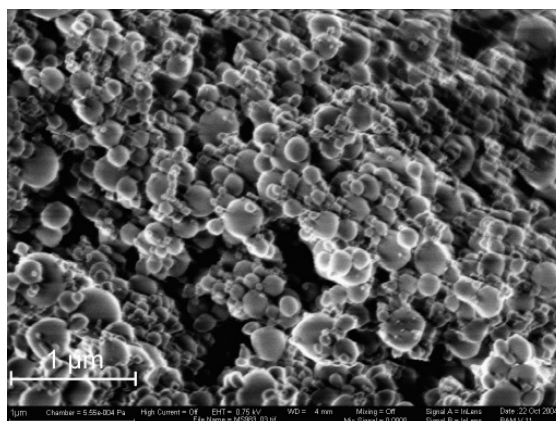


Bild 3.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Mikrosilica

3.2.2.3 Puzzolanische Reaktion

Saure puzzolanische Stoffe haben keine unmittelbaren hydraulischen Eigenschaften. Sie enthalten reaktionsfähiges SiO_2 , das mit dem gelösten CH aus der Zementhydratation zu festigkeitsbildenden C-S-H reagiert [138]. Es wird angenommen, dass dabei ausschließlich das Wasser aus dem CH und kein zusätzliches Wasser eingebunden wird [49], [52], [58]. Die puzzolanischen C-S-H sind kalkärmer als die des Portlandzements ($\text{C/S} = 0,8$ bis $1,7$). Da Flugaschen auch Aluminat in nicht kristalliner Form enthalten, werden neben den C-S-H nicht unerhebliche Mengen an Calciumaluminathydraten gebildet [123].

Tabelle 3.3: Chemische Reaktionen der Puzzolane [123]

Puzzolan	Reaktion	Hydratphase
Flugasche	allgemein: $x \text{ CH} + y \text{ S} + z \text{ H}$ Beispiel : $1,1 \text{ CH} + \text{S} + 2,8 \text{ H}$ ($k = z = 2,8$) ¹⁾ $x \text{ CH} + y \text{ A} + z \text{ A}$ ($0 \leq k \leq z$)	allgemein: $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_{(x+k)} + \text{H}_{(z-k)}$ Beispiel: $\text{C}_{1,1}\text{SH}_{3,9}$ $\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_{(x+k)} + \text{H}_{(z-k)}$
Mikrosilica	$x \text{ CH} + y \text{ S} + z \text{ H}$ ($0 \leq k \leq 1$ und $z = 0$, wenn $k = 1$)	$\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_{(k-x+z)} + \text{H}_{x \cdot (1-k)}$

mit C: CaO , S: SiO_2 , A: Al_2O_3 , H: H_2O

¹⁾ nach [15]

Ein ausreichendes CH-Angebot ist eine der wesentlichen Voraussetzungen für eine puzzolanische Reaktion. Während Mikrosilica aber bereits sehr früh reagieren [129], ist die Löslichkeit der SFA stark vom pH-Wert der Porenlösung abhängig [58], so dass eine signifikante puzzolanische Reaktion bei Zugabe zu Portlandzement erst zwischen 2 und 7 Tagen beginnt [49]. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeit der puzzolanischen Reaktion auch von der Porosität und der Porenstruktur abhängig. Die mit steigendem w/b-Wert zunehmende Porosität fördert die Diffusion der Reaktionspartner und wirkt daher positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Auf der anderen Seite sinkt dabei der pH-Wert der Porenlösung, was die Löslichkeit des puzzolanischen Glases herabsetzt [129]. Zudem ist nicht eindeutig geklärt, in welchem Umfang die puzzolanische Reaktion einen Beitrag zur Hydratationswärmeentwicklung liefert [82].

3.2.3 Einfluss von Zusatzstoffen auf Hydratation und Gefüge

Die Zugabe von Zusatzstoffen bei gleichzeitigem Einsatz verflüssigender Zusatzmittel hat gravierende Auswirkungen auf die durch den geringen Wassergehalt ohnehin schon dichte Struktur des Zementsteins in Hochleistungsbetonen. Verantwortlich dafür sind die folgenden grundsätzlichen Wirkungsweisen:

- Hohe Packungsdichte im Feinstoffbereich

Im Bereich von HFB werden vor allem Mikrosilica eingesetzt. Daneben werden auch Quarzmehle, die z.T. oberflächlich reagieren können [124], [129], und SFA eingesetzt. Die hohe Packungsdichte im Feinstoffbereich erfolgt zum einen durch eine Füllerwirkung. Zusatzstoffe mit einer höheren Feinheit als der Zement füllen die Hohlräume zwischen den Zementkörnern (Bild 3.10), wobei die Packungsdichte umso höher wird, je breiter die Korngrößenverteilung des Feinstoffgemisches ist [36], [80]. Durch Einpassung der Füllerpartikel zwischen die Zementkörner wird das Zwischenraumwasser verdrängt [2]. Dies erklärt die Versteifung und den erhöhten Wasseranspruch durch Zugabe von Mikrosilica bei hohen

w/z-Werten, während bei niedrigen w/z-Werten Mikrosilica selbst verflüssigend wirken sollen [132]. Voraussetzung für die Füllerwirkung feiner Zusatzstoffe ist aber eine ausreichende Dispergierung der Partikel durch Zugabe von Fließmitteln.

Zum anderen haben auch die Form und die Oberfläche der Partikel einen Einfluss auf den Wasseranspruch. So ist zum Beispiel bei einem Austausch des Zements durch eine SFA mit ähnlicher Partikelgrößenverteilung die Erhöhung der Packungsdichte nicht auf eine Füllerwirkung der SFA gegenüber dem Zement zurückzuführen, sondern auf die ideal runde Kornform und die glatte Kornoberfläche der SFA [57], [123]. Beide Mechanismen, Füllereffekt und vorteilhafte granulometrische Eigenschaften, lassen sich durch Zugabe von Mikroflugaschen vereinen [95].

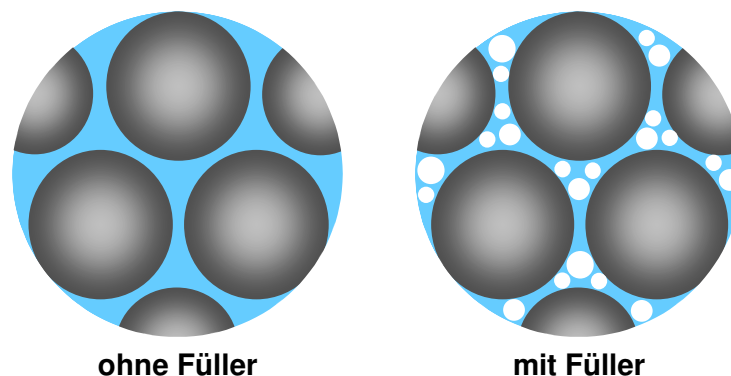


Bild 3.10: Schematische Darstellung der Füllerwirkung feiner Zusatzstoffe

Bei SVB werden Zusatzstoffe zur Feinstoffergänzung (Partikel- $\varnothing < 0,125$ mm) eingesetzt. Die Entwurfskriterien für einen SVB beruhen zurzeit ausschließlich auf den Frischbetoneigenschaften Fließfähigkeit und Stabilität. Das für die Stabilität der Feinstoffsuspension notwendige niedrige Wasser-Feinstoff-Verhältnis und ein erforderlicher Feinstoffgehalt, der meist 500 kg/m^3 bis 600 kg/m^3 beträgt [28], aber auch größer sein kann, führt zu hochfestem Beton, wenn der Feinstoff nur aus Zement besteht. Bei SVB im normalen Festigkeitsbereich wird deshalb ein Teil des Zements durch inerte oder puzzolanische Zusatzstoffe ersetzt. In der Regel werden SFA oder Gesteinsmehle (in erster Linie Kalkstein- oder Quarzmehl) unter Beibehaltung des üblichen Zementgehalts von 270 kg/m^3 bis 330 kg/m^3 eingesetzt [147].

- **Puzzolanische Reaktion**

Bei der Verwendung von Mikrosilica und SFA als Betonzusatzstoff bzw. Zementbestandteil wurde infolge der puzzolanischen Reaktion eine Verschiebung der Porenstruktur in den Bereich feinerer Poren beobachtet [49], [125]. Als Ursache für diese Gefügeverdichtung, die einen zusätzlichen Festigkeitsbeitrag bewirkt [2], wird eine Umwandlung der groben CH-Kristalle in feinkristalline C-S-H angesehen. Da das C/S-Verhältnis der puzzolanischen C-S-H kleiner ist als bei den C-S-H der Zementhydratation, wird die Oberfläche des Gels größer und somit das Gel und die Gelporen noch feiner [148]. Im Übergangsbereich von Kapillar- und Gelporen führt dies dazu, dass der Anteil der Kapillarporen etwas vermindert wird, während sich der Anteil der Gelporen entsprechend erhöht.

- Beschleunigung der Zementhydratation

Die Zugabe feiner Zusatzstoffe kann unabhängig von ihrer Reaktivität zu einer Beschleunigung der Zementhydratation führen. Zurückgeführt wird dies auf die Wirkung als Kristallisationskeim der feinen Partikel und wurde z.B. bei Zugabe von Rutil- (TiO_2) Pulver [48], calcitischen Füllern [107], [114], [122], [135] und Quarzmehl [122], [129] beobachtet. Nach *ROBERTS* [125] wird dabei vor allem die Anfangsreaktion und die Hydratation des Zements am Ende der Ruheperiode beschleunigt, da durch die schnelle Fällung von CH und C-S-H auf den Oberflächen der Füllerpartikel, die das Klinkerkorn direkt umgeben, die Ausbildung einer kalkreichen semipermeablen Membran um das Klinkerkorn verlangsamt wird. Im Allgemeinen wird auch bei Mikrosilica von einer Kristallisationskeimwirkung ausgegangen (z.B. [125], [155]). Es wurde aber auch berichtet, dass die Zugabe von Mikrosilica bei niedrigen w/b-Werten verzögernd auf die Zementhydratation wirkte [82], [132].

3.2.4 Hydratationsgrad

Das Maß für den Reaktionsfortschritt ist der Hydratationsgrad $\alpha(t)$. Er gibt an, wie viel des ursprünglich vorhandenen Bindemittels bis zu einem bestimmten Zeitpunkt t reagiert hat, wobei davon ausgegangen wird, dass die reaktiven Bestandteile durch entsprechende Hydratationsreaktionen vollständig umgesetzt werden können [123]. $\alpha(t)$ kann sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch ausgedrückt werden (bei mehreren Bestandteilen mit unterschiedlichen Dichten nicht gleich groß).

$$\alpha(t) = \frac{m(t)_{\text{reagiert}}}{m_{\text{gesamt}}} \quad (3.2)$$

$\alpha(t)$ Hydratationsgrad
 m_{reagiert} reagierte Masse (g)
 m_{gesamt} Gesamtmasse (g)

$$\alpha(t) = \frac{V(t)_{\text{reagiert}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad (3.3)$$

t Hydratationszeit
 V_{reagiert} reagiertes Volumen (m^3)
 V_{gesamt} Gesamtvolumen (m^3)

Direkt lässt sich der Hydratationsgrad eines Zementsteins nur optisch (rasterelektronenmikroskopisch) bestimmen. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei der Hydratation um exotherme Reaktionen handelt, bei denen Wasser chemisch gebunden wird, lassen sich zwei Methoden anwenden, mit denen der Hydratationsgrad von Zementstein indirekt abgeschätzt werden kann.

3.2.4.1 Gehalt an nicht verdampfbarem Wasser

Bei dieser versuchstechnisch relativ einfachen Methode wird der Hydratationsgrad des Zementsteins $\alpha(t)$ aus dem Verhältnis des nicht verdampfbaaren (chemisch gebundenen) Wassers und der bei vollständiger Hydratation gebundenen Wassermenge berechnet.

$$\alpha(t) = \frac{w_n(t)}{w_{n,\infty}} \quad (3.4)$$

t Hydratationszeit
 $w_n(t)$ Chemisch gebundenes Wasser zum Zeitpunkt t (g/g Zement)
 $w_{n,\infty}$ Chemisch gebundenes Wasser bei vollständiger Hydratation (g/g Zement)

Das chemisch gebundene Wasser ergibt sich aus dem Glühverlust bei 1000 °C des getrockneten Zementsteins, der um den Glühverlust des Zements l_z (H_2O und CO_2) korrigiert werden muss (Anhang A). $w_n(t)$ ergibt sich somit zu:

$$w_n(t) = \frac{m_{105}(t)}{m_{1000}(t)} \cdot (1 - l_z) - 1 \quad (3.5)$$

t	Hydratationszeit
$w_n(t)$	Nicht verdampfbares bzw. chemisch gebundenes Wasser (g / g Zement)
$m_{105}(t)$	Masse der getrockneten Probe vor dem Glühen (g)
$m_{1000}(t)$	Masse der Probe nach dem Glühen (g)
l_z	Glühverlust des Zements (g / g Zement)

Die Angaben in der Literatur zur Menge des bei vollständiger Hydratation gebundenen Wassers $w_{n,\infty}$ liegen zwischen 0,23 [141] und 0,255 [32] g Wasser / g Zement und ist von der Zementzusammensetzung abhängig. $w_{n,\infty}$ kann aber auch anhand der Zusammensetzung des Zements abgeschätzt werden. Mit den in Tabelle 3.1 dargestellten Reaktionsgleichungen lässt sich das durch die einzelnen Klinkerphasen chemisch gebundene Wasser $w_{n,i}$ berechnen (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Chemischer Wasseranspruch der Zementhauptphasen

Phase	Reaktionsgleichung	Mol Wasser / Mol Phase	$w_{n,i}$ g Wasser / 100 g Phase
C_3S	$C_3S + 5,3 H$	$5,3 H / C_3S$	41,8
	$2 C_3S + 6 H$	$6 H / 2 C_3S$	23,7
C_2S	$C_2S + 4,3 H$	$4,3 H / C_2S$	45,0
	$2 C_2S + 4 H$	$4 H / 2 C_2S$	20,9
C_3A	$C_3A + 3 CS'H_2 + 26 H$	$26H / C_3A$	173,4
	$C_3A + 6 H$	$6H / C_3A$	40,0
C_4AF	$C_4AF + 3CS'H_2 + 30 H$	$30 H / C_4AF$	111,2
	$C_4AF + 10 H$	$10H / C_4AF$	37,1
CaO_{frei}	$C + H \rightarrow CH$	H / C	32,1

mit C: CaO , S: SiO_2 , A: Al_2O_3 , F: Fe_2O_3 , H: H_2O , S': SO_3

Für einen Portlandzement ergibt sich der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bei vollständiger Hydratation somit zu:

$$w_{n,\infty} = w_{n,C_3S} \cdot C_3S + w_{n,C_2S} \cdot C_2S + w_{n,C_3A} \cdot C_3A + w_{n,C_4AF} \cdot C_4AF + w_{n,CaO} \cdot CaO_{\text{frei}} \quad (3.6)$$

mit C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , CaO_{frei} : Gehalt der Phasen im Zement.

Der Hydratationsgrad eines Zementsteins kann auf diese Weise jedoch nur in Beziehung zu einer spezifischen Trocknungsbedingung definiert werden [141]. Nach dem Modell von *FELDMAN & SEREDA* [37]) besteht das chemisch gebundene Wasser aus dem Zwischenschichtwasser und dem stärker gebundenen Wasser. Wasser in Poren, die größer als die Zwischenschichten sind, gehört nicht dazu. Bei dem nach einer Trocknung bei 105 °C oder

nach D-Drying¹ entwichenen Wasser handelt es sich demzufolge nicht nur um freies Kapillarwasser, da durch diese Trocknungsarten ein großer Anteil des Zwischenschichtwassers entfernt wird. Nach TAYLOR [141] können diese Verfahren dennoch zur Bestimmung des Hydratationsgrades herangezogen werden.

Es ist anzumerken, dass insbesondere die Aluminat-Phasen C_3A und C_4AF aufgrund ihrer komplexen Reaktionen zu verschiedenen Zeitpunkten unterschiedlich viel Wasser binden. Z.B. wird zu Beginn der Hydratation in den Trisulfaten (Ettringit bzw. Aft) etwa drei bis vier mal mehr Wasser gebunden als in den später gebildeten $C(A,F)$ -Hydraten.

3.2.4.2 Kalorimetrische Bestimmung des Hydratationsgrades

Die durch die Hydratation des Zements freigesetzte Wärme lässt sich mit Kalorimetern messen, die in verschiedenen Arten und Ausführungen realisiert werden können. Bis zur vollständigen Hydratation wird eine bestimmte Wärmemenge (Enthalpie) freigesetzt. Diese potenzielle Hydrationswärme Q_{pot} ist u.a. abhängig von der Zusammensetzung des Zements. Der Hydratationsgrad $\alpha(t)$ lässt sich dann als das Verhältnis der bis zum Zeitpunkt t freigesetzten Wärmemenge $Q(t)$ und der potenziellen Hydrationswärme Q_{pot} bestimmen:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{pot}} \quad (3.7)$$

$Q(t)$ Bis zum Zeitpunkt t freigesetzte Wärmemenge (J / g Zement)

Q_{pot} Potenzielle Hydrationswärme bzw. Enthalpie (J / g Zement)

Tabelle 3.5: Enthalpie der Klinkerbestandteile

Klinkerphase	Enthalpie $Q_{pot,i}$ (J/g)		
	aus HENNING & KNÖFEL [53]	aus ROSTÁSY & KRAUB [126]	aus TAYLOR [141]
C_3S	570	500	517 ± 13
C_2S	260	250	262
C_3A	900	1340	$1144^a)$ $1672^b)$
C_4AF	430	420	418
CaO_{frei}	-	1150	-

a) Reaktion mit Gips zu $C_4AS'H_{12}$ (Monosulfat), b) Reaktion mit Gips zu Ettringit

In der Literatur finden sich zum Teil unterschiedliche Angaben zu den Enthalpien $Q_{pot,i}$ der reinen Klinkerphasen (Tabelle 3.5). Dies betrifft insbesondere das C_3A und ist auf dessen unterschiedliche Reaktionsarten zurückzuführen. Analog zu Gleichung 3.5 lässt sich damit die bis zur vollständigen Hydratation freigesetzte Wärmemenge Q_{pot} eines Zements abschätzen:

¹ Vakuumtrocknung, bei der die Probe über einer Gefrierfalle mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ torr (= $6,7 \cdot 10^{-4}$ mbar), dem Dampfdruck von Wasser (Eis) bei -79 °C, ins Gleichgewicht gebracht wird.

$$Q_{\text{pot}} = Q_{\text{pot}, \text{C}_3\text{S}} \cdot \text{C}_3\text{S} + Q_{\text{pot}, \text{C}_2\text{S}} \cdot \text{C}_2\text{S} + Q_{\text{pot}, \text{C}_3\text{A}} \cdot \text{C}_3\text{A} + Q_{\text{pot}, \text{C}_4\text{AF}} \cdot \text{C}_4\text{AF} + Q_{\text{pot}, \text{CaO}} \cdot \text{CaO} \quad (3.8)$$

mit C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , CaO_{frei} : Gehalt der Phasen im Zement.

Beim kalorimetrischen Verfahren wird eine energetische Definition des Hydratationsgrades verwendet. Gravimetrisch, volumetrisch und energetisch definierter Hydratationsgrad müssen bei einem System wie Zement, mit mehreren Phasen unterschiedlicher Reaktionskinetik, nicht zwingend übereinstimmen. Dies ist nur bei vollständiger Hydratation ($\alpha = 1$) der Fall.

3.3 Ursachen autogener Verformungen

Die Vielzahl an Veröffentlichungen zu autogenen Verformungen von Zementstein und Beton befasste sich mit einem breiten Spektrum an wissenschaftlichen und praxisrelevanten Fragestellungen. Die möglichen Ursachen und die in Frage kommenden Mechanismen wurden diskutiert und ein allgemeiner Konsens besteht darin, dass kapillare Zugspannungen die Hauptursache des autogenen Schwindens sind. Im Folgenden werden die in der Literatur genannten Mechanismen dargestellt und ihr Einfluss auf die autogenen Verformungen erläutert.

3.3.1 Chemisches Schwinden und Selbst austrocknung

Jede chemische Reaktion ist mit einer Änderung des Volumens verbunden, da die Reaktionsprodukte nicht das gleiche Volumen wie die Ausgangsstoffe besitzen. Im allgemeinen ist das Volumen der Reaktionsprodukte geringer. Es ergibt sich daher eine Kontraktion. So ist die Summe der Ausgangsvolumina von Zement und Wasser größer als das Volumen der Hydrate:

$$V_h = V_{\text{wn}} + V_{\text{zh}} - V_{\text{CS}} \quad (3.9)$$

V_h Volumen der gebildeten Hydrate (m^3)

V_{wn} Volumen des chemisch gebundenen Wassers (m^3)

V_{zh} Volumen des hydratisierten Zements (m^3)

V_{CS} Volumenänderung (chemisches Schwinden) (m^3)

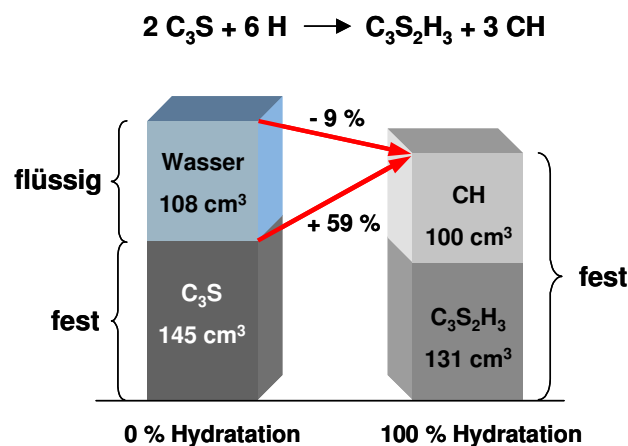
Das chemische Schwinden ist jedoch nur ein Aspekt der Volumenbilanz. Während das Gesamtvolumen abnimmt, steigt das Feststoffvolumen durch die chemische Bindung des Wassers an. Eine Berechnung der Volumina von Reaktanden und Reaktionsprodukten am Beispiel des C_3S mit den Molmassen und Dichten nach Tabelle 3.6 ergibt ein chemisches Schwinden von rund 9 Vol.-% (entspricht etwa $5 \text{ cm}^3/100 \text{ g C}_3\text{S}$) und eine Volumenzunahme des Feststoffes von rund 59 Vol.-% bei vollständiger Hydratation (Bild 3.11).

Tabelle 3.6: Molmassen, Dichten und Volumina der Reaktanden und Reaktionsprodukte bei der Hydratation des C_3S

Phase	Reaktanden		Reaktionsprodukte	
	2 C_3S	6 H	$C_3S_2H_3$	3 CH
Molmasse (g/Mol)	456,6	108,0	342,4	222,3
Dichte (g/cm ³) [69]	3,14	1,0	2,62	2,23
Volumen (cm ³)	145	108	131	100
	253 cm ³		231 cm ³	

chemisches Schwinden:
$$\frac{(231 - 253) \text{ cm}^3}{253 \text{ cm}^3} = -8,7 \text{ Vol.} - \%$$

Volumenzunahme des Feststoffes:
$$\frac{(231 - 145) \text{ cm}^3}{145 \text{ cm}^3} = 59,3 \text{ Vol.} - \%$$


Bild 3.11: Volumenbilanz der C_3S -Hydratation

Es ist anzumerken, dass die berechneten Werte des chemischen Schwindens und der Zunahme des Feststoffvolumens sehr stark abhängig sind von den zu Grunde gelegten Reaktionsgleichungen sowie den angenommenen Dichten der Reaktanden und der Reaktionsprodukte.

POWERS [115] bestimmte das chemische Schwinden der reinen Klinkerphasen experimentell und erhielt die in Tabelle 3.7 dargestellten Ergebnisse. Für das berechnete chemische Schwinden des C_3S ergibt sich eine gute Übereinstimmung, was zeigt, dass die der Berechnung zugrunde gelegten Annahmen eine gute Näherung darstellen.

Tabelle 3.7: Chemisches Schwinden der Klinkerphasen nach 28 Tagen [115]

Phase	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Chemisches Schwinden (cm ³ /100 g)	4,81	2,02	10,91	2,47

Für das chemische Schwinden von Portlandzement wurden experimentell Werte zwischen 5 und 7 cm³/100 g Zement bei vollständiger Hydratation ermittelt [33], [117]. Dabei führt nicht nur die Hydratation der Klinkerphasen, sondern auch die Reaktion der Nebenbestandteile oder z.B. die Bildung von Ettringit zu chemischem Schwinden [8]. Das chemische Schwinden eines zementgebundenen Systems ist somit von der Zusammensetzung des Zements abhängig lässt sich analog zum Gehalt des chemisch gebundenen Wassers und zur Hydratationswärme näherungsweise berechnen:

$$\Delta V_z = \Delta V_{C_3S} \cdot C_3S + \Delta V_{C_2S} \cdot C_2S + \Delta V_{C_3A} \cdot C_3A + \Delta V_{C_4AF} \cdot C_4AF \quad (3.10)$$

mit C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF Gehalt der Phasen im Zement.

Die Zugabe reaktiver Zusatzstoffe beeinflusst das chemische Schwinden des Gesamtsystems. So ist z.B. das chemische Schwinden bei der puzzolanischen Reaktion mit dem CH deutlich größer als das bei der Zementhydratation. Unter der Annahme, dass die Mikrosilica ausschließlich mit dem bei der Zementhydratation gebildeten CH reagieren und dass die puzzolanischen C-S-H mit denen aus der Zementhydratation vergleichbar sind, ergibt sich bei einer Dichte der Mikrosilica von 2,2 g/cm³ ein chemisches Schwinden von rund 15 Vol.-%, was etwa 20 cm³/100 g reagierter Mikrosilica entspricht. Experimentell ermittelte Werte des chemischen Schwindens von Mikrosilica stehen damit in guter Übereinstimmung [70].

Vor der Erstarrung kann diese innere Volumenverringerung vollständig in eine äußere Verformung des Systems umgesetzt werden, das so genannte Erstarrungsschwinden. Das Erstarrungsschwinden ist somit ein Bestandteil der autogenen Verformung. Nach der Erstarrung wird die äußere Verformung behindert und das chemische Schwinden erzeugt innere gasgefüllte Hohlräume, wenn der Zementleim bzw. Zementstein konserviert gelagert wird (Bild 3.12). Die Bildung dieser inneren gasgefüllten Hohlräume wird als Selbst austrocknung bezeichnet, da freies Kapillarwasser verbraucht wird. Da sich erst mit der Erstarrung ein Festkörper bildet, in dem Spannungen übertragen werden können, wird das Erstarrungsschwinden in dieser Arbeit als „plastisches Schwinden“ bezeichnet.

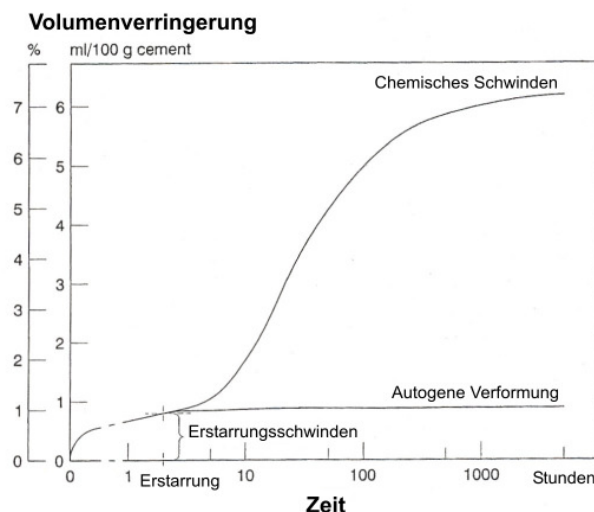


Bild 3.12: Chemisches Schwinden und autogene Verformung (schematische Darstellung aus [72])

Mit der Selbstaustrocknung ist auch eine Senkung der relativen Luftfeuchtigkeit im Porenraum (innere RH) verbunden. Die Senkung der inneren RH wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. So nimmt sie z.B. mit sinkendem w/z-Wert und steigendem Mikrosilicagehalt zu (Bild 3.13).

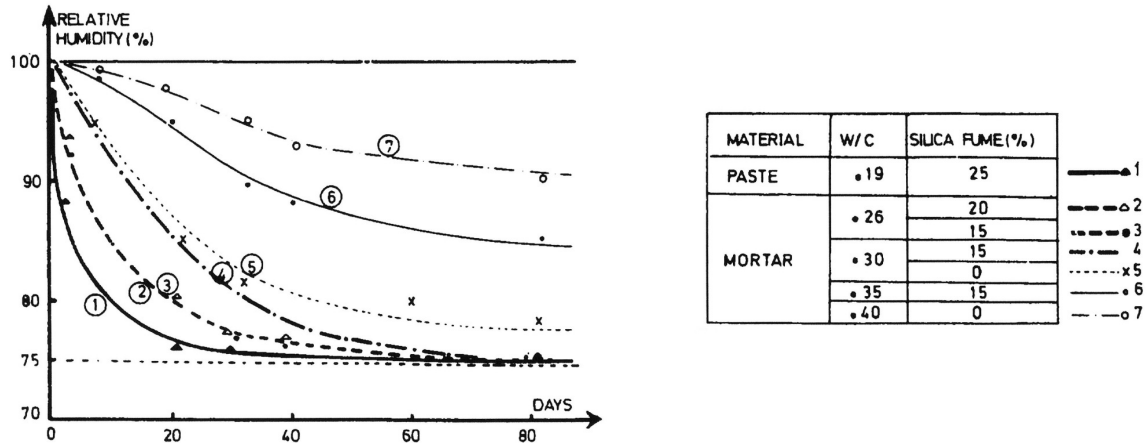


Bild 3.13: Relative Luftfeuchtigkeit im Porenraum (innere RH) verschiedener Zementleime und Mörtel bei versiegelter Lagerung [106]

Die verstärkte Senkung der inneren RH bei Zugabe von Mikrosilica wird nicht nur auf das im Vergleich zu Zement größere chemische Schwinden der Mikrosilica, sondern auch auf die verfeinerte Porenstruktur zurückgeführt. Bei gleichem Hydratationsgrad bzw. gleichem chemischen Schwinden ist die Verringerung der inneren RH in einem System mit einer feinen Porenstruktur stärker als in einem System mit grober Porenstruktur [68].

In zementgebundenen Systemen sinkt die innere RH durch Selbstaustrocknung jedoch nicht unter etwa 75 %, da unterhalb dieses Wertes die Zementhydratation gehemmt wird. Bild 3.13 verdeutlicht diese Annahme. Die zunächst starke Abnahme der inneren RH in den Proben 1 bis 4 mit w/z-Werten $\leq 0,30$ und Mikrosilicagehalten ≥ 15 % verlangsamt sich und mit zunehmendem Alter konvergieren die Kurven gegen eine Asymptote bei etwa 75 %. Untersuchungen von POWERS [116] bestätigen diese Ergebnisse. Bild 3.14 zeigt die von ihm gemessene Wasseraufnahme von trockenem Zement bei definierten relativen Luftfeuchtigkeiten. Die Menge des nicht verdampfbaren Wassers stieg unterhalb einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 80 % nur mäßig an. Er folgerte daraus, dass physikalische Faktoren eine wichtige Rolle bei der Verzögerung der Zementhydratation bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten spielen müssen.

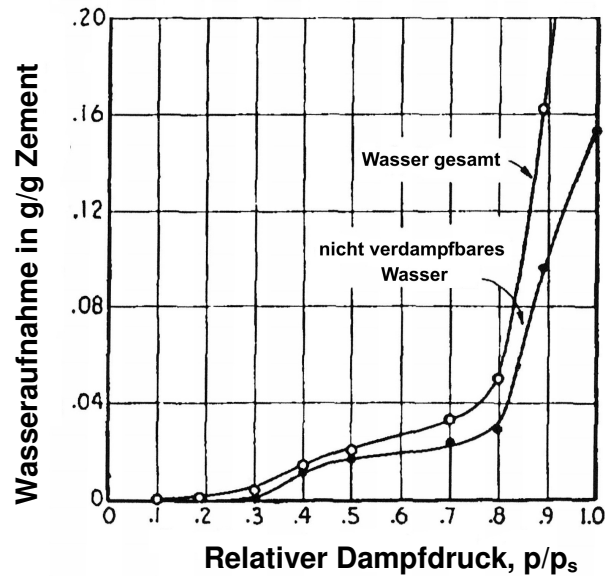


Bild 3.14: Wasseraufnahme von Zement nach 6 Monaten bei verschiedenen rel. Feuchten nach POWERS [116] (aus [66])

Die Selbsttrocknung kann als Abnahme des Sättigungsgrads der Poren im Zementstein dargestellt werden. Nach LURA [89] ist er das Verhältnis zwischen dem Gehalt an verdampfbarem Wasser und der Gesamtporosität:

$$S = \frac{V_{ew}}{V_p} \quad (3.11)$$

V_{ew} Gehalt an verdampfbarem Wasser (m^3 Wasser / m^3 Zementstein)

V_p Gesamtporosität (m^3 Poren / m^3 Zementstein)

Der Gehalt an verdampfbarem Wasser und die Gesamtporosität lassen sich mit dem Powers-Brownyard Modell [117] (Abs. 3.2.1.2) abschätzen. Der Sättigungsgrad der Poren ergibt sich dann als Funktion des Hydratationsgrades α [89]:

$$S(\alpha) = \frac{p_0 - 0,72 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}{p_0 - 0,52 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha} \quad \text{mit } p_0 = \frac{w/z}{w/z + \frac{\rho_w}{\rho_z}} \quad (\text{Ausgangsporosität}) \quad (3.12)$$

w/z w/z -Wert (g Wasser / g Zement)

ρ_w Dichte des Wassers (g/cm^3),

ρ_z Dichte des Zements (g/cm^3)

Beim Powers-Brownyard Modell ist ohne nachträgliche Wasserzufuhr von außen bei $w/z < 0,42$ keine vollständige Hydratation des Zements möglich. Der maximal mögliche Hydratationsgrad ist dann kleiner als 1 und ergibt sich zu

$$\alpha_\infty = \frac{w/z}{0,42} \quad (3.13)$$

Er beträgt z.B. bei $w/z = 0,20$ nur etwa 0,48. Bild 3.15 zeigt den mit Gleichung 3.12 berechneten Verlauf des Sättigungsgrads des Porenraums im Zementstein bis zum maximalen Hydratationsgrad in Abhängigkeit vom w/z -Wert ($\rho_z = 3,2 \text{ g/cm}^3$).

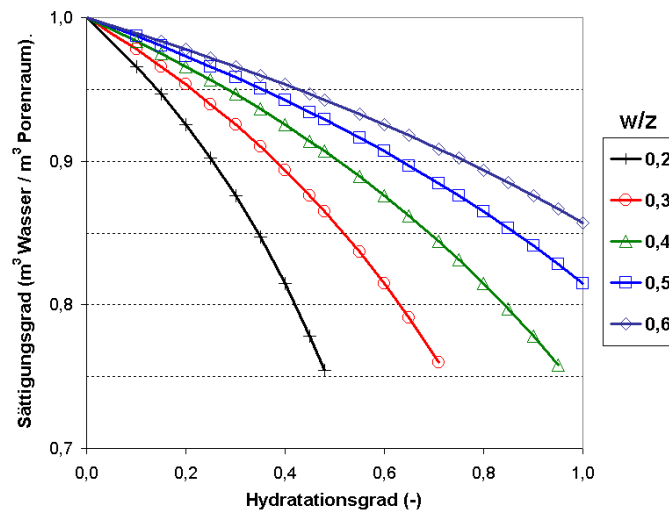


Bild 3.15: Abnahme des Sättigungsgrads der Poren im Zementstein in Abhängigkeit vom w/z -Wert

Schon bei geringen Hydratationsgraden nimmt die Selbstauströcknung mit abnehmendem w/z -Wert zu. Bei vollständiger Hydratation beträgt der Sättigungsgrad der Poren bei w/z -Werten $\leq 0,42$ unabhängig vom w/z -Wert etwa 75 %. Bei höheren w/z -Werten nimmt der Sättigungsgrad bei vollständiger Hydratation mit steigendem w/z -Wert zu. Für HFB, die in der Regel mit $w/z \leq 0,35$ hergestellt werden, bedeutet dies praktisch, dass im Vergleich zu herkömmlichen Betonen bereits im Frühstadium der Hydratation mit nicht unerheblichen kapillaren Zugspannungen gerechnet werden muss – insbesondere dann, wenn die Porenstruktur durch Zugabe inerter oder reaktiver (Mikro-) Füller verfeinert wird.

Während die Zementhydratation offenbar durch die Selbstauströcknung gehemmt wird, ist dies bei puzzolanischen Reaktionen anscheinend nicht der Fall. Untersuchungen mit der NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spektroskopie zeigten beispielsweise, dass die Reaktion der Mikrosilica weniger sensibel ist und Mikrosilica auch bei einer inneren RH unterhalb von 75 % nahezu vollständig reagiert [68].

3.3.2 Oberflächenspannung (Bangham-Schwinden)

Schwinden und Quellen von Zementstein können auf Änderungen der Oberflächenspannung der Zementgelpartikel zurückgeführt werden. Die Oberflächenspannung hat einen hydrostatischen Druck zur Folge, der die kolloidalen Teilchen und somit das gesamte System komprimiert. Die Adsorption von Wasser verringert die Oberflächenspannung der Partikel und bewirkt eine Expansion. Die Desorption von Wasser führt zu Schwinden. Dieser Schwindmechanismus wurde nach *BANGHAM* [6] benannt, der die Dehnung von mikroporöser Kohle mit der Änderung der Oberflächenspannung der kolloidalen Partikel in eine lineare Beziehung gesetzt hat.

Der Einfluss der Oberflächenspannung der Zementgelpartikel auf das Schwindverhalten des Zementsteins ist umso größer, je niedriger die relative Feuchtigkeit im Porenraum des Zementsteins ist. Mit zunehmender Feuchtigkeit adsorbiert Wasser auf den Oberflächen und die Oberflächenspannung fällt bereits im unteren Feuchtigkeitsbereich drastisch ab (Bild 3.16). Während die ersten adsorbierten Wasserschichten noch einen großen Einfluss auf die Oberflächenspannung haben, ist der Einfluss des darauf adsorbierten Wassers nahezu vernachlässigbar [152]. Nach *FERRARIS & WITTMANN* [38] ist dies oberhalb einer relativen Feuchtigkeit von etwa 40 % der Fall. Die Oberflächenspannung der Partikel ist deshalb beim Selbst austrocknungsschwinden, das in einem Feuchtigkeitsbereich über 75 % auftritt, von untergeordneter Bedeutung [89].

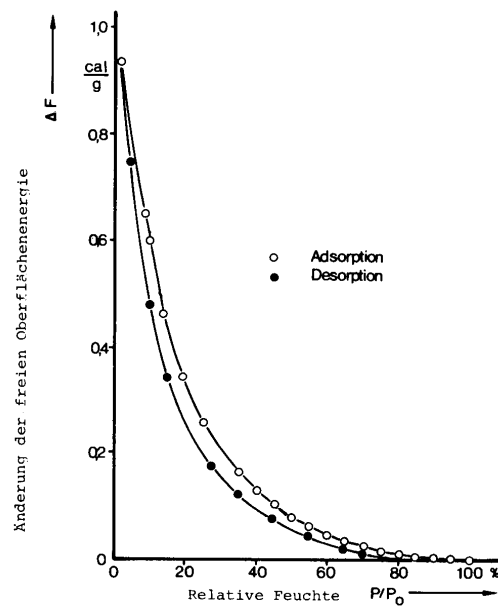


Bild 3.16: Änderung der freien Oberflächenenergie von Tonerdeschmelzzement bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten [134]

3.3.3 Spaltdruck

Nach dem Münchner Modell [152] ist für die hygrischen Verformungen des Zementsteins oberhalb von etwa 40 % relativer Feuchtigkeit ein zwischen den kolloidalen Zementgelpartikeln durch adsorbiertes Wasser hervorgerufener Spaltdruck verantwortlich. Danach bilden sich bei zunehmender Feuchtigkeit auf den freien Oberflächen des Zementgels durch Adsorption Wasserfilme (Bild 3.17). Ist der Abstand zwischen zwei Feststoffoberflächen kleiner als die Dicke zweier frei adsorbierter Wasserschichten, wird die Adsorption behindert und es entsteht ein Spaltdruck (disjoining pressure). Zusätzlich kommt es zur Kapillarkondensation.

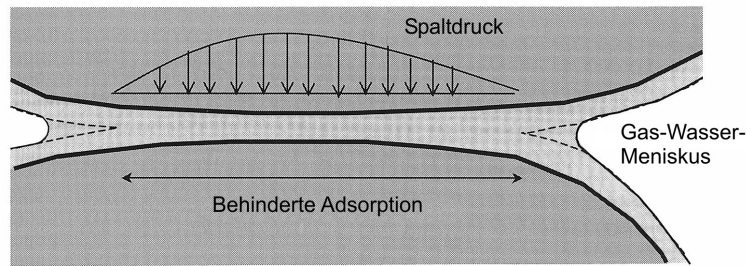


Bild 3.17: Behinderte Adsorption und Verteilung des Spaltdrucks (aus [89])

Ausgehend vom wassergesättigten Zustand nimmt der Spaltdruck mit sinkender relativer Feuchtigkeit ab und Schwinden ist die Folge. Nach *FERRARIS & WITTMANN* [38] ist der Spaltdruck die Summe von anziehenden und abstoßenden Kräften. Die abstoßenden Kräfte setzen sich hauptsächlich zusammen aus der elektrostatischen Abstoßung der sich überlappenden elektrischen Doppelschichten von sich gegenüberliegenden Oberflächen und der so genannten strukturellen Abstoßung. Van der Waals Kräfte bilden die anziehende Komponente. Bei höheren relativen Feuchtigkeiten müssen jedoch auch Kapillarkräfte berücksichtigt werden. In der überwiegenden Zahl der Veröffentlichungen zu autogenen Verformungen von Hochleistungsbetonen (HLB) in den letzten Jahren werden kapillare Zugspannungen als der Hauptmechanismus bei der frühen Rissbildung genannt.

3.3.4 Kapillare Zugspannungen

Bei versiegelter Lagerung des Zementsteins kommt es durch die Hydratation zur Selbstaus-trocknung. In wie weit Kapillarspannungen entstehen, hängt von der Porenstruktur und vom Sättigungsgrad der Poren ab. Die kapillaren Zugspannungen werden über die Porenwände auf den Feststoff übertragen und komprimieren diesen.

Die Entstehung von Zugspannungen in der Porenflüssigkeit hängt mit der Bildung von Flüssigkeit-Gas-Menisken in den teilgesättigten Poren zusammen. Sie können unter der vereinfachenden Annahme zylindrischer Poren mit Hilfe der Gesetze von *Laplace* und *Kelvin* als Funktion des Porenradius bzw. der relativen Feuchtigkeit im gasgefüllten Porenraum über dem Meniskus abgeschätzt werden.

Gesetz von *Laplace*:

$$\sigma_G - \sigma_K = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \cdot \cos \theta \quad (3.14)$$

Gesetz von *Kelvin*:

$$\sigma_K - \sigma_G = \frac{R \cdot T}{V_w} \cdot \ln(RH) \quad (3.15)$$

σ_K	Kapillarspannung in der Porenflüssigkeit (N/m ²)
σ_G	Gasdruck (N/m ²)
γ	Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit (N/m)
r	Porenradius (m)
θ	Benetzungswinkel zwischen Porenflüssigkeit und Feststoff
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314 J/(mol·K))
T	Absolute Temperatur (K)
V_w	Molares Volumen der Porenflüssigkeit (18,02·10 ⁻⁶ m ³ /mol für Wasser)
RH	Relative Feuchtigkeit im gasgefüllten Porenraum über dem Meniskus

Bild 3.18 zeigt schematisch eine teilgesättigte Kapillarpore (rechts), in der sich ein Meniskus ausgebildet hat.

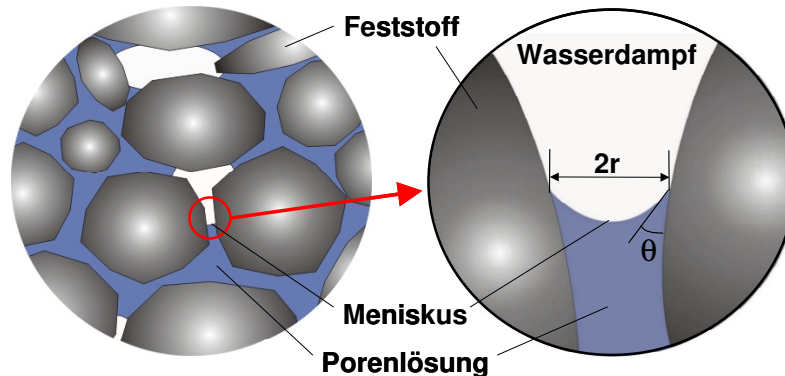


Bild 3.18: Schematische Darstellung des Meniskus in einer teilgesättigten Pore

In zwei Systemen mit gleichem Porenvolumen, aber unterschiedlicher Porenstruktur sind die kapillaren Zugspannungen nach dem Gesetz von *Laplace* (Gleichung 3.16) verschieden. In dem einfachen Beispiel in Bild 3.19 verfügt das System 2 gegenüber dem System 1 bei gleichem Porenvolumen über die doppelte Anzahl von Poren. Bei Annahme zylindrischer Poren gleicher Größe sind die Porenradien im System 2 rund 30 % kleiner als im System 1. Unter sonst gleichen Bedingungen resultiert daraus eine Erhöhung der kapillaren Zugspannung in System 2 von rund 40 % gegenüber System 1.

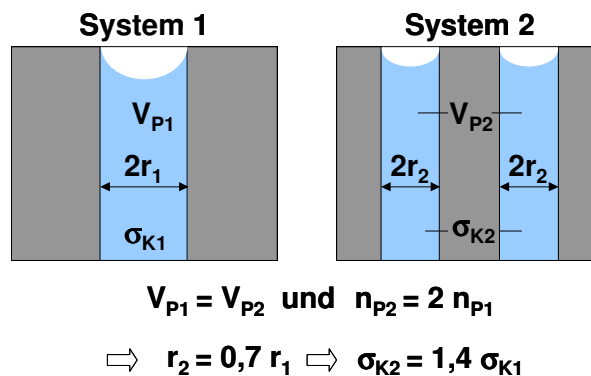


Bild 3.19: Erhöhte kapillare Zugspannungen bei feinerer Porenstruktur

Die Porendurchmesser im Beton erstrecken sich über mehrere Größenordnungen von etwa 0,4 - 4 nm (Gelporen) bis $10^3 - 10^7$ nm (Luftporen) mit der dazwischen liegenden Kapillarporosität. Der Porenraum ist zunächst (nach Herstellung und Einbringen des Betons) wassergesättigt. Bei der Austrocknung werden von den größten Poren ausgehend immer kleinere Poren geleert. Nach *BALOUGH* [5] ist in Poren mit einem Durchmesser größer als 50 nm die Kapillarspannung zu klein, um Verformungen des Festkörpergerüsts hervorzurufen, während sich in Poren mit einem Durchmesser kleiner als 2,5 nm kein Meniskus mehr formen kann. In Bild 3.20 (links) ist der Radius der größten wassergesättigten Pore in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit im Porenraum (RH) dargestellt.

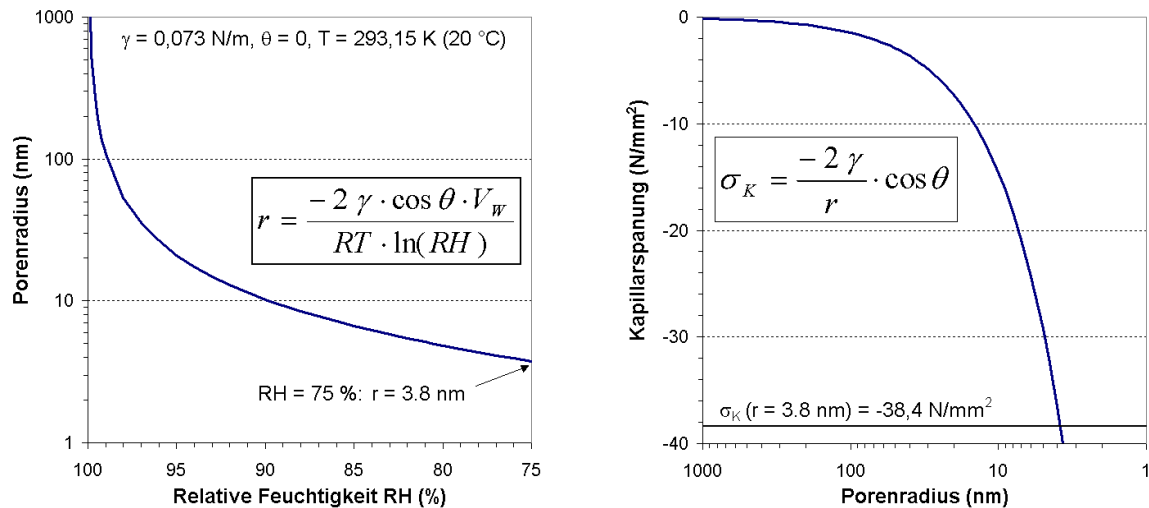


Bild 3.20: Porenradius in Abh. von RH (links) und Kapillarspannung in Abhängigkeit vom Porenradius (rechts)

Bei der Absenkung der relativen Feuchtigkeit im Porenraum durch Selbst austrocknung auf 75 % (Abs. 3.3.1), werden nach den Gleichungen 3.16 und 3.17 Poren mit einem Radius über 3,8 nm (mit $\gamma = 0,073 \text{ N/m}$, $T = 293,15 \text{ K}$ (20°C) und $\theta = 0$) geleert. Dabei entsteht theoretisch eine kapillare Zugspannung von bis zu $-38,4 \text{ N/mm}^2$ (Bild 3.20 rechts).

Für die dominante Rolle der kapillaren Zugspannungen bei den autogenen Verformungen sprechen auch Untersuchungen zur Wirksamkeit so genannter Schwindreduzierer (shrinkage-reducing admixtures) [17]. Die Wirkungsweise der Schwindreduzierer, die konventionell zur Kontrolle des Trocknungsschwindens eingesetzt werden, besteht in der Verringerung der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit. Da die Spannung in der Porenflüssigkeit nach dem Gesetz von Laplace (Gleichung 3.16) direkt proportional zu ihrer Oberflächenspannung ist, verringern Schwindreduzierer auch das autogene Schwinden.

3.3.5 Kristallumwandlungen

Neben dem im Vergleich zu Zement größeren chemischen Schwinden der Puzzolane und der durch die feinere Porenstruktur verstärkten Selbst austrocknung kann noch ein weiterer Mechanismus der autogenen Verformungen in Anwesenheit von Mikrosilica auftreten. Bei der puzzolanischen Reaktion der Mikrosilica wird CH verbraucht. Das CH liegt in Form relativ großer Kristalle vor und behindert die Verformung des Systems. Nach JENSEN & HANSEN [68] kann die Auflösung der Kristalle die behinderte Verformung freisetzen und eine Verdichtung des Systems ermöglichen (Bild 3.21).

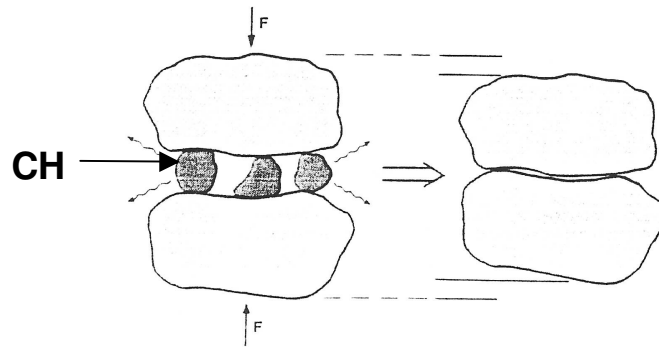


Bild 3.21: Schematische Darstellung des Schwindens durch Lösung verformungsbehindernder Bestandteile, z.B. CH-Kristalle [68]

3.3.6 Expansion von Zementstein

Es ist bekannt, dass Zementstein bei Wasserlagerung quillt und dass es auch bei versiegelter Lagerung von Zementstein, der mit hohen w/z-Werten hergestellt wurde, zu langandauernden Quellerscheinungen kommen kann [45]. Bereits *LE CHATELIER* [84] hat festgestellt, dass die Zementhydratation bei wassergesättigter Lagerung trotz der inneren Volumenverringerung (chemisches Schwinden) mit einer äußeren Volumenzunahme (Quellen) verbunden ist. Von *LURA* [89] wurden verschiedene in Frage kommende Mechanismen zusammengefasst:

- Die Reaktionsprodukte haben zwar ein kleineres Volumen als die Ausgangsstoffe. Sie bilden bei der Erstarrung jedoch ein räumliches Netzwerk und das Wachstum weiterer Reaktionsprodukte innerhalb dieses Netzwerkes kann einen inneren Druck verursachen, der zur Expansion des Gesamtsystems führen kann [12].
- Die Hydratation ist mit einer starken Zunahme der inneren Oberfläche des Zementsteins und mit dem Wachstum der Reaktionsprodukte in die Kapillarporen verbunden. Die Abstände zwischen den Feststoffoberflächen werden immer geringer, wodurch nach dem Münchner Modell [152] die Wasseradsorption in immer größeren Bereichen behindert wird. Der deshalb zunehmende Spaltdruck kann dann eine Expansion des Zementsteins hervorrufen.
- Das behinderte Wachstum der Reaktionsprodukte erzeugt einen Quelldruck. Genannt wird die Bildung von Ettringit und CH [11], [89]. Bei Verwendung von Hochofen- bzw. Portlandhüttenzementen ist nach der Beschleunigungsperiode der Zementhydratation relativ häufig ein temporäres autogenes Quellen zu beobachten [27], [128], das von *LURA* [89] mit der Bildung von Ettringit erklärt wurde. Die spätere Umwandlung zu Monosulfat soll ein verstärktes autogenes Schwinden zu Folge haben [51]. Bei der Untersuchung hütten sandhaltiger Zemente [98] war die Bildung von Ettringit im Vergleich zu reinem Portlandzement während der ersten sechs Stunden der Hydratation verzögert. Ob jedoch die darauffolgende Ettringitbildung oder die Bildung anderer Hydratationsprodukte die Ursache des autogenen Quellens sind, wurde bisher nicht genauer untersucht. Es sind auch keine Untersuchungen bekannt, die sich mit dem Einfluss der vermuteten Volumenverringerung bei der Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat auf die autogenen Verformungen befassen.

3.4 Messung autogener Verformungen

3.4.1 Messmethoden

Die Messung der frühen autogenen Verformungen kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen: volumetrisch und linear. Die Messung autogener Volumenänderungen erfolgt überwiegend an mit frischem Zementleim oder Mörtel gefüllten Ballons aus einem elastischen und wasserundurchlässigen Material, die in ein flüssiges Medium (in der Regel Wasser) getaucht werden und beruht auf dem Prinzip der Verdrängung. Sie erfolgt gravimetrisch (Änderung der Auftriebskraft, Archimedisches Prinzip) oder durch Füllstandmessung des flüssigen Mediums (Bild 3.22).

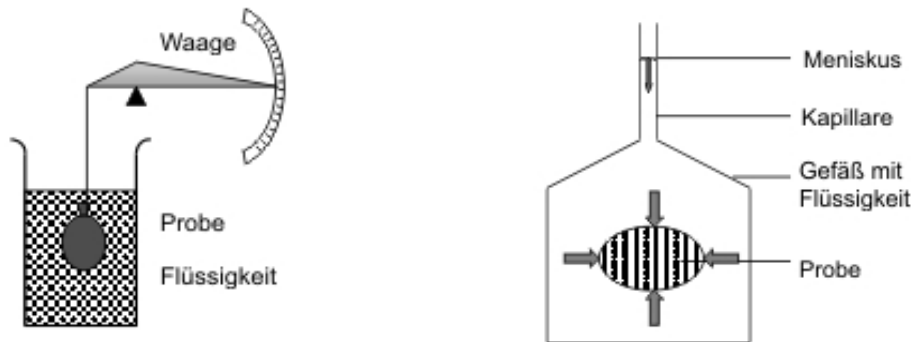


Bild 3.22: Gravimetrische Messung der Volumenänderung (links) und Füllstandmessung (rechts) [55]

Bei der linearen Verformungsmessung wird der Zementleim oft in eine starre Schalung gefüllt. Durch Lagen von Kunststofffolien, Filzbezügen oder Beschichtungen mit Teflon oder Talkum soll die Reibung zwischen Probekörper und der starren Schalung minimiert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung elastischer Schalungen. Die Längenänderungen werden entweder an den Enden des Probekörpers (z.B. mit induktiven Wegaufnehmern oder berührungslos mit Laser) oder mit im Inneren des Probekörpers eingebetteten Dehnungsmessstreifen oder Wegaufnehmern gemessen.

Beide Arten der Verformungsmessung haben Vor- und Nachteile, die in der Literatur beschrieben und diskutiert wurden [7], [50], [67], [73]. Ein wesentlicher Vorteil der volumetrischen Methode ist die Möglichkeit, die Verformungsmessung unmittelbar nach der Herstellung des Probekörpers zu beginnen und somit das Erstarrungsschwinden vollständig zu erfassen. Wegen der relativ dünnen Ummantelung des Probekörpers und der Lagerung in einem flüssigen Medium ist zusätzlich eine bessere Kontrolle der Temperatur möglich.

Um zuverlässige Messergebnisse zu erhalten kann die lineare Verformungsmessung hingegen erst begonnen werden, wenn der Zementleim eine ausreichende Steifigkeit bzw. Festigkeit aufweist. Der genaue Zeitpunkt des Messbeginns hängt dabei vom gewählten Messsystem ab. Bei eingebetteten Dehnungsmessstreifen muss zunächst deren Steifigkeit bzw. die Steifigkeit des Substrats überwunden werden, wofür eine ausreichende Haftung des Zementleims notwendig ist. Bei von außen messenden Systemen, wie z.B. induktiven Wegaufnehmern, ist eine ausreichende Verankerung der Messpunkte erforderlich. Die lineare Verformungsmessung hat das zusätzliche Problem, dass eine Verformungsbehinderung des Probekörpers in der starren Schalung trotz reibungsvermindernder Beschichtungen nicht gänz-

lich ausgeschlossen werden kann. Auch Probekörper in elastischen Schalungen, wie z.B. in [67] (Bild 3.23 oben), können durch die Lagerung der Schalung einer gewissen Verformungsbehinderung durch Reibung unterliegen.

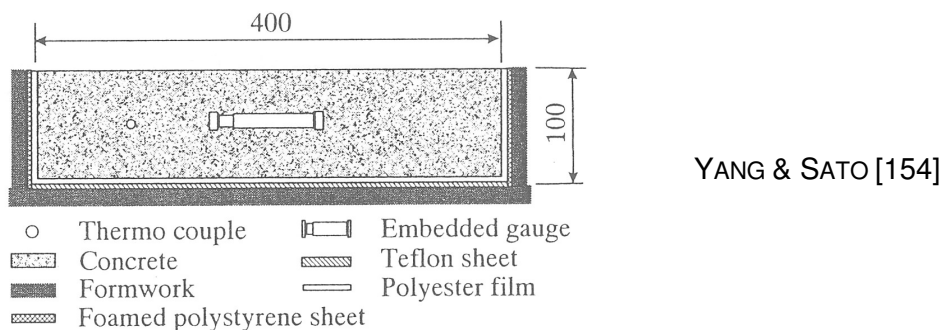
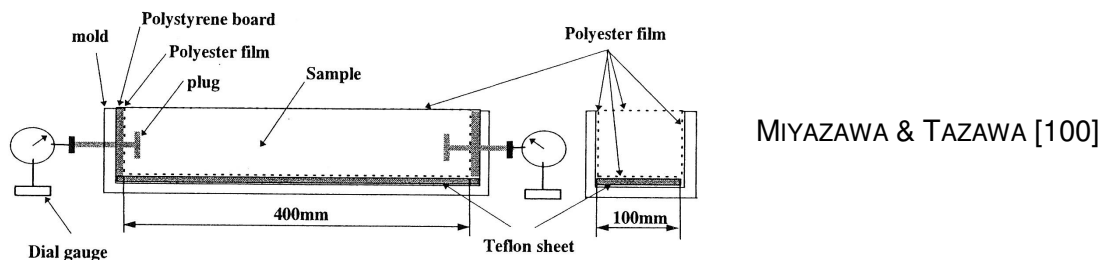
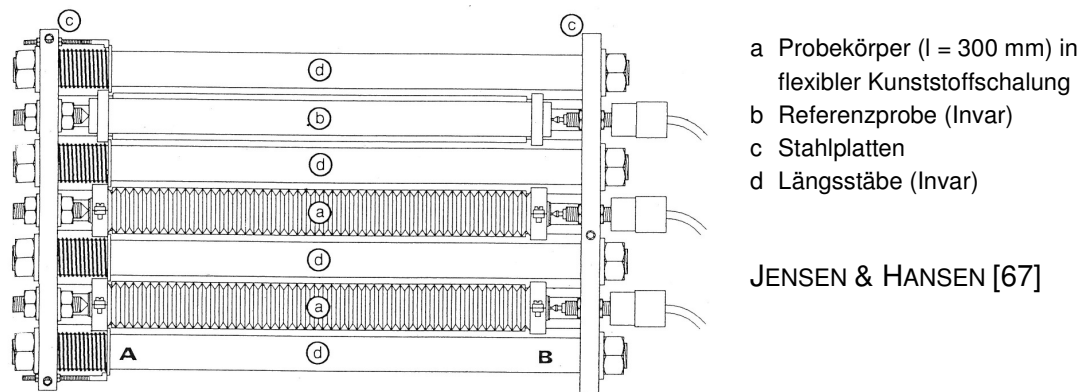


Bild 3.23: Beispiele für Systeme für die lineare Verformungsmessung

3.4.2 Einfluss des Messbeginns

Für die Beschreibung der Verfestigung von Beton sind zwei Begriffe gebräuchlich: Erstarrung und Erhärtung. Als Erstarrung kann der Übergang vom plastischen in den festen Zustand angesehen werden, während unter dem Begriff Erhärtung die Entwicklung einer messbaren mechanischen Eigenschaft nach der Erstarrung verstanden wird. Im Allgemeinen tritt der Erstarrungsbeginn unter normalen Temperaturbedingungen innerhalb von 2 bis 5 Stunden nach Wasserzugabe auf, während das Erstarrungsende kurze Zeit später, also nach etwa 5 bis 10 Stunden, erfolgt [151]. Die Erstarrung ist in Bild 3.24 schematisch als Zunahme der Festigkeit bzw. Steifigkeit mit der Zeit dargestellt.

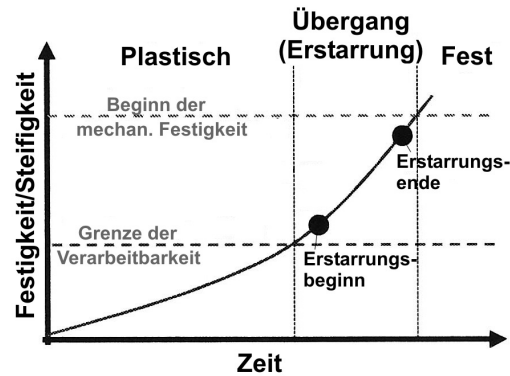


Bild 3.24: Schematische Darstellung der Erstarrung (nach [151])

Herkömmliche Methoden zur Erstarrungsprüfung, wie z.B. mit der Vicat-Nadel nach DIN EN 196-3, führen zwar zu definierten und reproduzierbaren Ergebnissen. Ihre Aussagekraft bezüglich mechanischer und struktureller Eigenschaften des Zementsteins ist aber begrenzt. Grenzwerte der Nadeleindringtiefen und Nadelgewicht sind relativ willkürlich definiert. Die damit ermittelten Erstarrungszeiten beziehen sich eher auf die Verarbeitbarkeit des Betons.

Für die Beurteilung spannungsinduzierender Schwindverformungen ist jedoch der Zeitpunkt maßgeblich, ab dem sich ein durchgehender Festkörper ausbildet („Time Zero“ – t_0), in dem mechanische Kräfte übertragen werden können. Dabei wird davon ausgegangen, dass Schwindverformungen, die vor diesem Zeitpunkt erfolgen, keinen Einfluss auf die spätere Spannungsentwicklung und Rissbildung haben. Wenn nicht sorgfältig darauf geachtet wird, die Verformungsmessung zum Zeitpunkt t_0 zu beginnen, wird das tatsächliche Schwinden signifikant unterschätzt. In Bild 3.25 ist anschaulich dargestellt, wie sich zum Beispiel ein zu später Messbeginn in Anlehnung an DIN 52450 auswirken kann. Nach DIN 52450 werden Schwind- und Quellmessungen an formstabilen Prüfkörpern durchgeführt. In der Regel werden die Messungen erst 24 Stunden nach Herstellung der Prüfkörper begonnen.

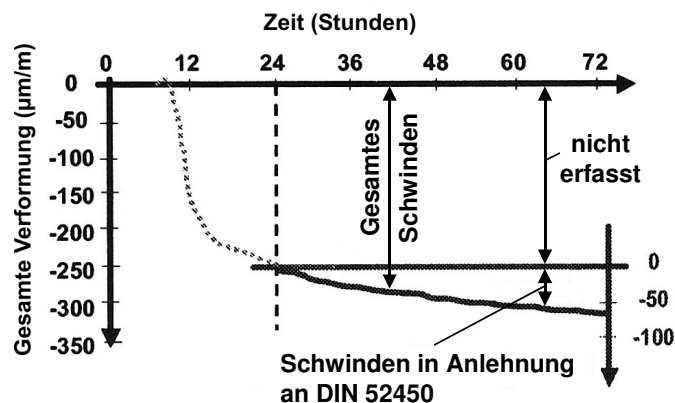


Bild 3.25: Schematische Darstellung des Fehlers bei der Messung autogener Verformungen durch einen zu späten Messbeginn (nach [151])

Insbesondere bei niedrigen w/z-Werten erfolgt der größte Teil des autogenen Schwindens innerhalb der ersten 24 Stunden. Für die Beurteilung spannungsinduzierender Schwindverformungen ist im Hinblick auf eine Schädigung durch Rissbildung bei Hochleistungsbetonen deshalb eine frühzeitige, möglichst noch in der Ruhephase der Hydratation beginnende Verformungsmessung erforderlich. Der akkuraten Bestimmung von t_0 kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu.

3.5 Strategien zur Vermeidung der Rissbildung im jungen Alter

Um das autogene Schwinden von Hochleistungsbetonen und somit die Gefahr einer frühen Rissbildung zu verringern wurden bereits mehrere, auf verschiedenen Ansätzen beruhende Strategien entwickelt. Eine gute Übersicht findet sich bei *BENTZ & JENSEN* [18]. Hervorzuheben sind aus baustofflicher Sicht mineralische Bestandteile des Zements, die das Schwinden durch Expansion kompensieren (zumeist Calciumsulfate oder Calciumaluminatsulfate [102] und freies CaO oder MgO [31], [85]), sowie organische Zusatzmittel, die durch das Verringern der Oberflächenspannung der Porenlösung die kapillaren Zugspannungen reduzieren. Diese so genannten Schwindreduzierer (SR) basieren im Allgemeinen auf Polyalkylethern (anionische Tenside).

Nach *BENTZ & JENSEN* [18] ist es in der Praxis häufig schwierig die Expansionszemente zu regulieren und die Expansion zu kontrollieren, da sie von der Reaktivität der expansiven Bestandteile und ihrer räumlichen Verteilung im Zement abhängt, während die Wirksamkeit der SR wegen der Absorption durch die Hydratationsprodukte im Laufe der Zeit abnehmen kann. Weitere mögliche Nachteile der SR können, abgesehen von der destabilisierenden Wirkung auf Luftporen (Entschäumer), eine Erstarrungsverzögerung und eine Festigkeitsminderung des Betons sein [40]. In der Literatur finden sich widersprüchliche Aussagen über den Einfluss der SR auf die Zementhydratation und ihr Einfluss auf die Langzeiteigenschaften des Betons ist noch nicht umfassend untersucht worden.

Eine weitere Strategie zur Reduzierung des autogenen Schwindens ist die so genannte innere Nachbehandlung. Eine wasserzuführende Nachbehandlung von außen ist wegen der geringen Durchlässigkeit der HFB nur in oberflächennahen Bereichen wirksam. Das Konzept der inneren Nachbehandlung trägt diesem Umstand Rechnung, indem wassergesättigte Leichtzuschläge [149] oder Polymere [70], [71] die innere Selbst austrocknung durch eine nachträgliche Wasserabgabe kompensieren. Umfangreiche Untersuchungen über den Einfluss von wassergesättigtem Leichtzuschlag (Blähton) auf das autogene Schwinden von hochfestem Leichtbeton wurden von *LURA* [89] bzw. *LURA & BISSCHOP* [91] durchgeführt. Die Wirksamkeit der inneren Nachbehandlung war deutlich vom Sättigungsgrad des Leichtzuschlags abhängig. Mit abnehmendem Sättigungsgrad vergrößerte sich das anfängliche autogene Schwinden. Diesem Anfangsschwinden folgte autogenes Quellen, das mit zunehmendem Sättigungsgrad des Leichtzuschlags früher einsetzte und stärker ausgeprägt war. Der Austausch von 35 Vol.-% des Zuschlags durch Leichtzuschlag führte dabei jedoch nach 28 Tagen zu einer Senkung des E-Moduls von 30 %.

4 Untersuchungen

4.1 Ausgangsstoffe

4.1.1 Zement

Für die Untersuchungen wurde ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 42,5 R nach DIN EN 197 - 1 verwendet. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften können Tabelle 4.1 entnommen werden.

Tabelle 4.1: Chemisch-physikalische Eigenschaften des Zements

Chemische Analyse (M.-%) ¹⁾		Potenzieller Phasengehalt nach Bogue (M.-%) ⁴⁾	
Glühverlust ²⁾	0,54	C ₃ S	44,1
HCl-unlöslich ²⁾	0,14	C ₂ S	27,9
SiO ₂	21,43	C ₃ A	8,8
Al ₂ O ₃	4,98	C ₄ AF	7,6
Fe ₂ O ₃	2,50	Mahlfeinheit (cm ² /g) ⁵⁾	
CaO	63,52	Blaine	4.200
MgO	2,67	Zementzusammensetzung (M.-%) ⁶⁾	
SO ₃	3,33	Klinker	95,0
K ₂ O	0,93	Gips	2,5
TiO ₂	0,26	Anhydrit	2,5
Mn ₂ O ₃	0,04	Dichte (g/cm ³) ⁷⁾	
freies CaO ³⁾	1,50		3,17

1) mit RFA (Mittelwert aus 5 Einzelbestimmungen)

2) nach DIN EN 196-2

3) nach DIN EN 1744-1, Abs.18.4 (Franke-Methode)

4) nach ASTM C 150-97a, Berücksichtigung des Freikalks und des unlöslichen Rückstands nach [141]

5) nach DIN EN 196-6

6) Herstellerangaben

7) mit He-Pyknometer

4.1.2 Mineralische Zusatzstoffe

Die heute am häufigsten bei SVB verwendeten Zusatzstoffe sind Kalkstein- und Quarzmehle sowie Flugaschen. Für HFB werden in der Regel Mikrosilica eingesetzt, unter Umständen in Kombination mit Flugaschen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Herstellung von SVB-Bindemittelleimen zwei verschiedene Kalksteinmehle mit unterschiedlichen Feinheiten (L1 und L2) und eine Steinkohlenflugasche (SFA) aus der Trockenfeuerung verwendet, deren chemisch-physikalische Eigenschaften in Tabelle 4.2 wiedergegeben sind.

Für die Herstellung von HFB-Bindemittelleimen wurde eine Mikrosilica in Form eines nicht kompaktierten Pulvers ausgewählt, das nach Herstellerangaben zu mindestens 98 % aus amorphem SiO₂ besteht. Dies wurde durch Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse bestätigt, die keinen Hinweis auf kristalline Bestandteile gaben.

Die Kalksteinmehle bestanden fast ausschließlich aus Calciten. Geringe Mengen an Quarz konnten nachgewiesen werden.

Tabelle 4.2: Chemisch-physikalische Eigenschaften der Zusatzstoffe

Chemische Analyse ¹⁾ M.-% ²⁾	Steinkohlenflugasche SFA	Kalksteinmehle	
		L1	L2
Glühverlust	4,10	42,22	38,55
HCl-unlöslich	n.b.	2,67	16,32
SiO ₂	49,02	2,86	2,47
Al ₂ O ₃	27,59	0,33	0,67
Fe ₂ O ₃	3,97	0,45	0,62
CaO	2,92	85,20	70,74
MgO	1,50	1,82	2,20
SO ₃	0,86	0,05	0,39
Mn ₂ O ₃	0,07	0,05	0,03
	Dichte (g/cm ³) ³⁾		
	2,22	2,73	2,73
	spez. Oberfläche (cm ² /g)		
Blaine ⁴⁾	3.300	5.100	3.000
aus Partikelgrößenvert. ⁵⁾	4.750	7.100	4.500

¹⁾ nach DIN EN 196-2²⁾ bez. auf glühverlusthaltige Substanz³⁾ mit He-Pyknometer⁴⁾ nach DIN EN 196-6⁵⁾ unter Annahme einer idealen Kugelform der Partikel

Zur Charakterisierung der granulometrischen Eigenschaften wurden von den Zusatzstoffen und vom Zement die Partikelgrößenverteilungen mit einem Lasergranulometer (Mastersizer, Fa. Malvern Instruments) bestimmt. Die Dispergierung der Kalksteinmehle, der SFA und des Zements erfolgte in einem Luftstrom mit einem Dispergierdruck von 2,5 bar. Das Kalksteinmehl L2 hatte trotz der relativ geringen spez. Oberfläche den größten Wasseranspruch der für die SVB-Mischungen verwendeten Zusatzstoffe (Anhang C), was sich auch durch den hohen erforderlichen Wasser- und Fließmittelgehalt äußerte (Tabelle 4.3). Ursache sind möglicherweise dessen Oberflächeneigenschaften und Porosität, die durch die angewendeten Messverfahren nicht erfasst werden. Die ermittelten spezifischen Oberflächen geben deshalb nur bedingt Auskunft über den zu erwartenden Wasseranspruch eines Feinstoffes.

Die Partikelgrößenverteilung der Mikrosilica wurde in einem flüssigen Dispergiermedium ermittelt. Die Dispergierung der Mikrosilica war jedoch selbst in einer Natriumpyrophosphat (Na₄P₂O₇) Lösung mit Ultraschallbeaufschlagung unzureichend, so dass ihre Partikelgrößenverteilung zusätzlich mit einem Ultraschallspektrometer (DT 1200, Fa. Quantachrome) bestimmt wurde. Bei dieser Methode wird die Primärpartikelverteilung gemessen, da so genannte „weiche“ Agglomerate nicht erkannt werden. Als Dispergiermedium diente auch hier eine Na₄P₂O₇-Lösung. Die Suspension wurde 10 Minuten mittels Ultraschall unter Kühlung in Eiswasser desagglomeriert.

Die Mikrosilica wies erwartungsgemäß die feinsten Partikel auf. Mit einem Medianwert (D₅₀) von etwa 0,2 µm waren die Mikrosilica-Partikel um mehr als eine Größenordnung kleiner als die der übrigen Feinstoffe. Zudem zeigten sie eine sehr enge Kornverteilung (Bild 4.1). Die

Partikel des Zements und der Kalksteinmehle lagen in einer vergleichbaren Größenordnung vor, wobei beide Kalksteinmehle einen etwas höheren Anteil an größeren Partikeln aufwiesen. Die SFA besaß die Partikelgrößenverteilung mit dem höchsten Medianwert (19,5 µm) und mit der breitesten Kornverteilung.

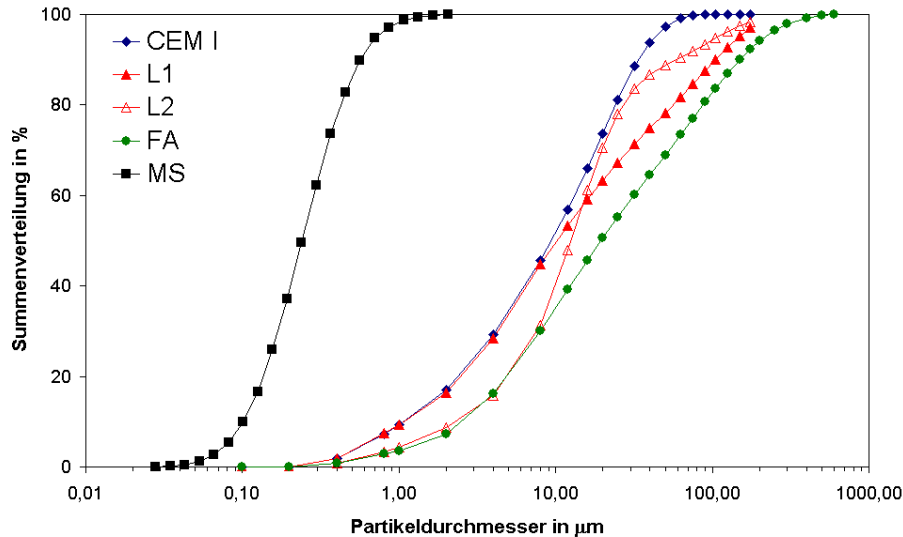


Bild 4.1: Partikelgrößenverteilungen des Zements und der mineralischen Zusatzstoffe

4.1.3 Organische Zusatzmittel

Als verflüssigendes Betonzusatzmittel wurde ein in Deutschland sowohl als Fließmittel (FM) als auch als Betonverflüssiger (BV) zugelassenes Produkt auf Polycarboxylatether- (PCE) Basis eingesetzt. Dieses als wässrige Lösung vorliegende Produkt wird insbesondere für die Herstellung von SVB verwendet.

Um den Mechanismus der kapillaren Zugspannungen zu untersuchen, wurde ein so genannter Schwindreduzierer eingesetzt, der herkömmlicherweise zur Reduzierung des Trocknungsschwindens von Estrichen verwendet wird, und für den zur Zeit in Deutschland noch keine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für die Verwendung in Beton vorliegt. Hauptbestandteil dieses als wasserfreie Flüssigkeit erhältlichen Schwindreduzierer sind Oxyalkylenverbindungen (nichtionische Tenside). Es wird deshalb angenommen, dass der Schwindreduzierer maßgeblich durch die Verringerung der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit wirkt.

4.2 Zusammensetzungen und Herstellung der untersuchten Mischungen

Die Zusammensetzungen der untersuchten Bindemittelleime sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Für alle Mischungen wurde der selbe Portlandzement CEM I 42,5 R verwendet (Abs. 4.1.1). Als Referenz diente ein reiner Zementleim mit $w/z = 0,40$. Er repräsentierte in der Versuchsmatrix die Bindemittelmatrix eines Normalbetons (N). Es wurden die Bindemittelleime von zwei Hochfesten Betonen (HF) mit einem w/z -Wert von 0,30 ohne und mit Mikrosilica untersucht. Der Zusatz von Mikrosilica (10 M.-% bezogen auf den Zement) erforderte die gleichzeitige Zugabe des PCE-Fließmittels, um eine mit der reinen Zementleimmischung vergleichbare Verarbeitbarkeit zu erreichen.

Die Zugabemenge des Schwindreduziers (SR) betrug 2 M.-% bezogen auf den Zement. Die Konsistenz des frischen Zementleims wurde dadurch kaum verändert.

Tabelle 4.3: Mischungszusammensetzungen

Beton	Bezeichnung	mineralischer Zusatzstoff	w / z	w / b ¹⁾	V _w / V _f ²⁾	FM-Gehalt (M.-%)	
						bez. auf z	bez. auf f
N	PZ04		0,40	0,40	1,27	-	-
HF	PZ03	-	0,30	0,30	0,95	-	-
	PZ03-SR		0,30	0,30	0,95	2,00 ³⁾	2,00 ³⁾
	PZ03-MS	Mikrosilica	0,30	0,27	0,83	0,90	0,82
HFSV	SV-PZ03	-	0,30	0,30	0,95	0,65	0,65
SV	SV-FA	SFA	0,48	0,28	0,75	0,70	0,44
	SV-L1	Kalksteinmehl	0,49	0,26	0,77	0,69	0,37
	SV-L2	Kalksteinmehl	0,55	0,30	0,87	1,40	0,75

¹⁾ w/b = w/(Zement + Zusatzstoff) ²⁾ Wasser-Feststoff-Volumenverhältnis ³⁾ Schwindreduzierer (SR)

Eine der Mischungen mit selbstverdichtenden Eigenschaften (Mischung SV-PZ03) wurde ohne mineralischen Zusatzstoff hergestellt und wies auch hohe Festigkeiten auf (HFSV). Bei den übrigen Mischungen mit selbstverdichtenden Eigenschaften (SV) wurden 50 Vol.-% des Zements durch mineralische Zusatzstoffe ersetzt – eine Steinkohlenflugasche (SV-FA) und zwei Kalksteinmehle (SV-L1 bzw. SV-L2). Wasser- und Fließmittelgehalt waren bei diesen Mischungen abhängig von den erforderlichen rheologischen Eigenschaften der frischen Zementleime, die durch Setzfließmaß und Trichterauslaufzeit bestimmt wurden, und variierten deshalb mit der Feststoffzusammensetzung (Anhang C). Aufgrund der hohen Zusatzstoffgehalte lagen die w/z-Werte der SV-Mischungen im Bereich konventioneller Betone, während das gesamte Wasser-Feststoff-Verhältnis (w/b bzw. V_w/V_f) mit dem Hochfester Betone vergleichbar war.

Die Mischungen wurden in einem 5l-Mörtelmischer hergestellt. Dabei wurde stets das gleiche Mischregime, mit einer Gesamtmischdauer von 6 Minuten eingehalten. Nach Wasserzugabe (entionisiertes Wasser temperiert auf 22 °C) zum vorgelegten Feststoff (Zement + Zusatzstoff) wurde zunächst bei geringer Geschwindigkeit 1 Minute angemischt. Nach einer weiteren Minute bei höherer Geschwindigkeit wurde der Mischvorgang unterbrochen, um die Ränder des Mischbehälters abzukratzen. Darauf folgte während des Mischens auf der höheren Stufe innerhalb von zwei Minuten die Zugabe des Fließmittels.

4.3 Messverfahren

4.3.1 Verformungsmessung

4.3.1.1 Lineare Verformungsmessung

Für die lineare Verformungsmessung wurde ein Messsystem gewählt, mit dem es möglich ist, bereits kurz nach Herstellung der Mischung mit der Messung zu beginnen. Alle Messungen wurden in einem Klimaraum bei 22 °C durchgeführt.

Das Messsystem bestand aus einem Rahmen, in den die Schalungen mit den frisch hergestellten Probekörpern zur Verformungsmessung eingebaut wurden. Der Rahmen wurde durch Längsstäbe aus Invar-Stahl und zwei Querriegel an den Stirnseiten gebildet (Bild 4.2).

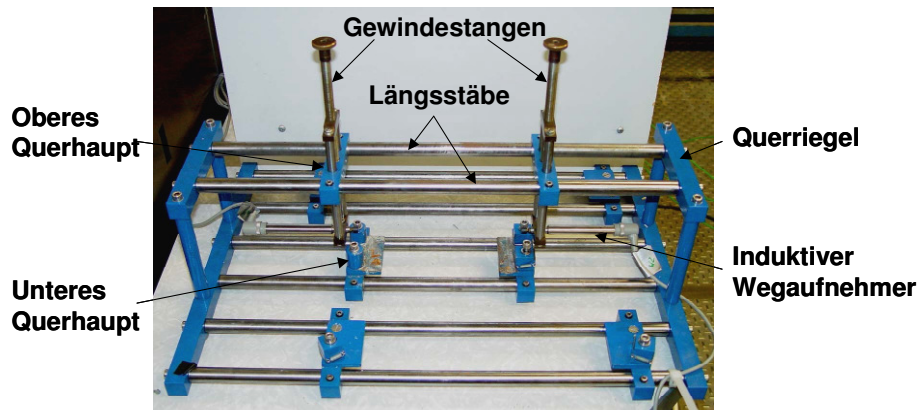


Bild 4.2: Messsystem für die lineare Verformungsmessung

An den Stäben befanden sich längs verschiebbare Querhüupte, wodurch eine Anpassung an verschieden große Probekörper vorgenommen werden konnte. Die unteren Querhüupte dienten als Auflager für die eingebaute Schalung, während an den oberen die induktiven Wegaufnehmer befestigt wurden und durch eine Gewindestange höhenverstellbar waren.

Die prismatischen Schalungen bestanden aus Stahl mit Stirnseiten aus PVC. Die Stirnteile besaßen im mittleren Bereich eine Aussparung. Sie wurden mit einer Kunststoffolie gespannt, durch die jeweils zentrisch eine Schraube als Verankerungspunkt für die induktiven Wegaufnehmer geführt und mit Kontermuttern befestigt wurde. Um die Reibung des Probekörpers in der Schalung zu minimieren, wurden die Schalungssinnenseiten mit glattem Kunststoffband beklebt und mit Teflon beschichtet. Darauf wurde eine dünne Kunststoffolie (Dicke ca. $7\text{ }\mu\text{m}$) gelegt, auf die dann der Zementleim eingebracht wurde. Bild 4.3 zeigt eine in das Dilatometer eingebaute Schalung. Um die Temperaturerhöhung während der Hydratation möglichst gering zu halten, wurden relativ kleine Probekörper ($40 \times 40 \times 160\text{ mm}^3$) mit einer Bezugslänge (Abstand der Verankerungen) von 140 mm verwendet.

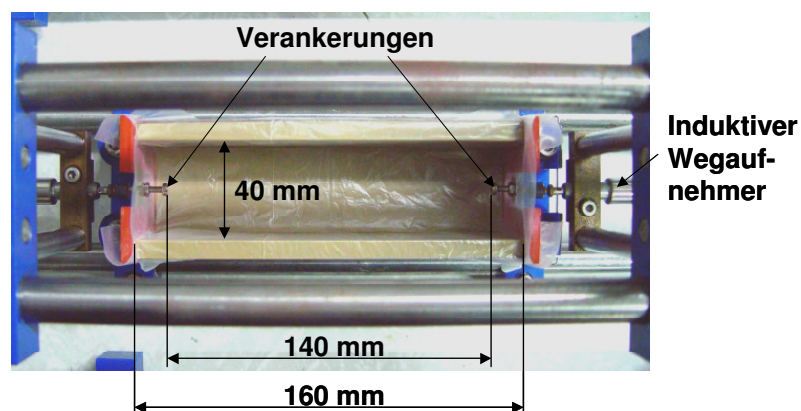


Bild 4.3: Lineares Messsystem mit eingebauter Schalung (von oben)

Die Versiegelung erfolgte durch eine transparente Kunststoffscheibe, die mit elastischen Schaumstoffstreifen auf die Schalung gesetzt und umlaufend mit einem diffusionsdichten Klebeband abgeklebt wurde.

Die Ankopplung der Wegaufnehmer an die ferromagnetischen Schrauben der Schalungstirnseiten erfolgte über kleine, an den Wegaufnehmerköpfen befestigte Magneten, da die Spiralfedern der Wegaufnehmer entfernt wurden, um das Zusammendrücken der noch frischen Probekörper durch die Federkraft zu vermeiden (Bild 4.4 links). Die Gesamtverformung des Probekörpers ergab sich aus der Summe der von den beidseitig angebrachten Wegaufnehmern gemessenen Verformungen. Durch die Kalibrierung der Wegaufnehmer konnten Längenänderungen von $1\text{ }\mu\text{m}$ aufgelöst werden.

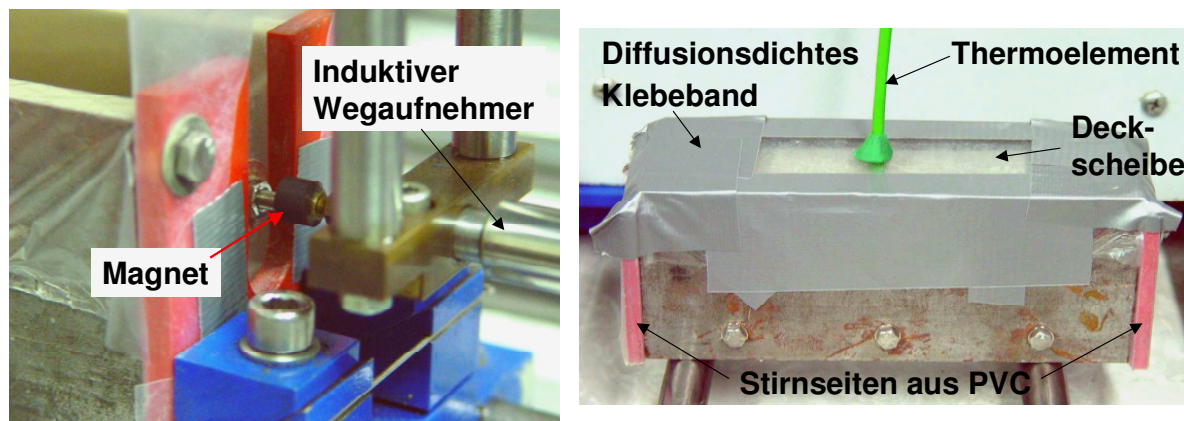


Bild 4.4: Ankopplung der Wegaufnehmer (links) und Referenzprobekörper für Temperaturmessung (rechts)

Die Verformungsmessungen erfolgten gleichzeitig an zwei Probekörpern. Die Temperatur wurde an einem Referenzprobekörper gleicher Abmessungen und mit identischen Lagerungsbedingungen gemessen (Bild 4.4 rechts). Hierfür wurde ein Thermoelement durch eine Bohrung in der Deckscheibe geführt und zentrisch im noch plastisch verformbaren Probekörper platziert. In dem Bild ist auch erkennbar, in welcher Weise die Versiegelung mit Deckscheibe und Klebeband realisiert wurde.

Eine aktive Temperaturkontrolle der Probekörper war nicht möglich. Da die Probekörper während der Hydratation zum Teil einer erheblichen Temperaturänderung unterlagen, wurden die autogenen Verformungen durch Abzug der Temperaturdehnungen unter Annahme eines konstanten linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\alpha_T = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ rechnerisch ermittelt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist aber bei sehr jungem Zementstein bzw. Beton nicht gleichförmig. Nach BOULAY [26] ist der Wärmeausdehnungskoeffizient des Zementsteins von den Eigenschaften des porösen Festkörpers und vom darin enthaltenen Wasser abhängig. Diese unterliegen insbesondere im jungen Alter starken hydratationsbedingten Veränderungen.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten von jungem Beton, zeigten Ergebnisse von BJØNTEGAARD & SELLEVOLD [21], dass dieser, ausgehend von sehr hohen Werten ($\alpha_T > 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) im Zeitraum der Erstarrung, innerhalb weniger

Stunden deutlich abnahm und ein Minimum ($\alpha_T \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) erreichte. Danach stieg α_T wieder an und konvergierte gegen Werte von etwa $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nach KRAUB [79] bleibt α_T ab einem Alter von etwa 24 Stunden im Wesentlichen konstant. Die Annahme eines „mittleren“ Wärmeausdehnungskoeffizienten stellt deshalb eine sinnvolle Näherung dar.

Innerhalb von 24 Stunden war in den untersuchten Bindemittelleimen ein thermisches Gleichgewicht erreicht. Danach wurden die Messungen nicht mehr durch Temperaturdehnungen beeinflusst.

4.3.1.2 Volumetrische Verformungsmessung

Das Volumendilatometer wurde an der TU Berlin im Rahmen einer Diplomarbeit entwickelt [55] und für die Verwendung in einem durch die DFG geförderten Forschungsvorhaben umgebaut [54]. Das Prinzip der volumetrischen Verformungsmessung bestand in der kapazitiven Messung des Füllstandes in einem Steigrohr, das mit dem Dilatometergefäß verbunden war (Bild 4.5). Das Dilatometer bestand aus einem Reaktionsbehälter aus Duran-Glas mit einem Dichtungsring (O-Ring) aus Silikon und zugehörigem Planflanschdeckel mit vier Normschliffhalsen. Die Zugänge zum Dilatometergefäß wurden so gestaltet, dass die Entlüftung während des Befüllens erfolgen konnte, ohne das Gefäß bewegen zu müssen. Ein weiterer Zugang diente zur Erfassung der Behälterwassertemperatur mit einem Thermoelement. Ein weiterer Zugang diente zur Erfassung der Behälterwassertemperatur mit einem Thermoelement.

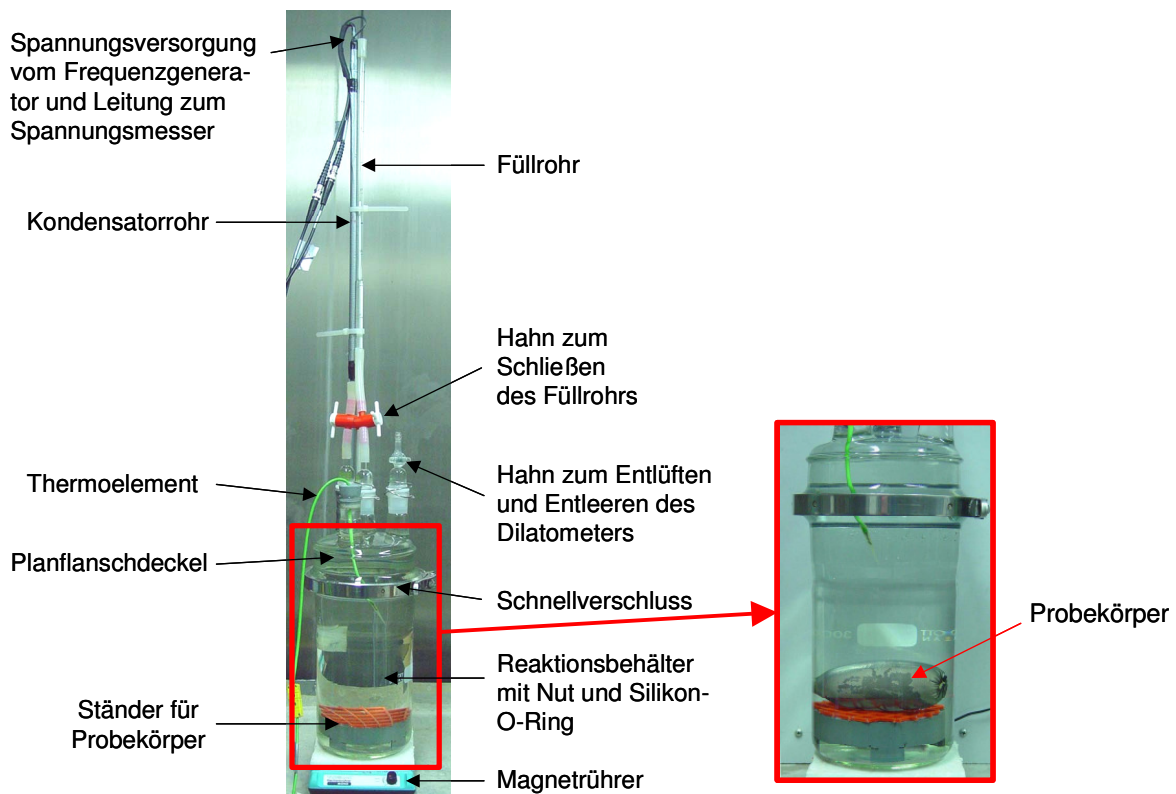


Bild 4.5: Kapazitiv messendes Volumendilatometer

Für die Verformungsmessungen wurden handelsübliche Kondome aus Latex verwendet, da sie trotz der geringen Membrandicke eine hohe Elastizität und Reißsicherheit haben. Die Verformung wurde gleichzeitig an zwei Probekörpern gemessen. Die Kondome wurden vorsichtig mit Zementleim befüllt und vor dem Verschließen sorgfältig entlüftet. Anschließend

wurden die Probekörper gesäubert und ihre Volumina bestimmt. Nach Einbringen der Probekörper in die Dilatometer erfolgte das Befüllen mit entionisiertem Wasser über ein zweites Steigrohr, das vor Messbeginn durch einen Hahn geschlossen wurde. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung in den Gefäßen sicherzustellen, wurde das Behälterwasser mit einem Magnetstab während der gesamten Dauer des Versuchs umgewälzt.

Das Steigrohr wurde als Zylinderkondensator ausgebildet, bei dem die äußere Elektrode die innere umschließt (Bild 4.6). Jedes Medium zwischen den Elektroden beeinflusst durch seine Dielektrizitätseigenschaften die Kapazität des Kondensators. Kommt es durch die Volumenänderung des Probekörpers zu einer Füllstandsänderung im Kondensator, ändert sich seine Kapazität signifikant, da Wasser und Luft stark unterschiedliche relative Dielektrizitätskonstanten ϵ_r aufweisen ($\epsilon_{r,\text{Wasser}} = 81$, $\epsilon_{r,\text{Luft}} = 1$).

Der Kondensator wurde von einem Frequenzgenerator mit einer sinusförmigen Wechselspannung (Amplitude $14,0 \text{ V}_{pp}$) versorgt. Bei Wechselstrom verhält sich ein Kondensator wie ein Widerstand, der über den Spannungsabfall gemessen werden kann. Zwischen Spannungsabfall und Füllstand im Kondensatorrohr bestand dabei ein funktioneller Zusammenhang (Gleichung 4.1).

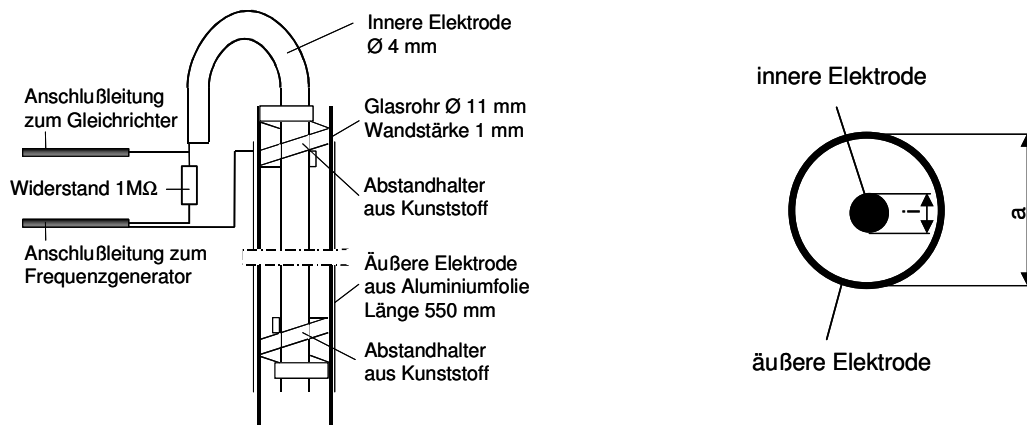


Bild 4.6: Schematischer Längsschnitt (links) und Querschnitt des Kondensators (rechts)

$$h(dU) = a + b \cdot dU + c \cdot (dU)^2 \quad \text{mit} \quad dU = U_e / U_C \quad (4.1)$$

$h(dU)$ Füllstand im Kondensatorrohr (m)

dU Spannungsabfall (V/V)

U_e Ausgangsspannung (V)

U_C Spannung über dem Kondensator (V)

Die Funktionsparameter a , b und c wurden für jeden Kondensator über eine Kalibrierung bestimmt. Die optimale Wechselspannungsfrequenz von 1000 Hz ergab sich aus der maximalen Differenz $\Delta(dU)_{\text{max}}$ zwischen Spannungsabfall bei vollständig mit Wasser gefülltem Kondensator dU_{voll} und leerem (luftgefülltem) Kondensator dU_{leer} .

Aus der Geometrie des Kondensators berechnet sich die Volumenänderung ΔV des Probekörpers zu:

$$\Delta V(\Delta h) = \Delta h \cdot \frac{\pi}{4} (D_{\text{Rohr}}^2 - D_{\text{Kern}}^2) \quad (4.2)$$

ΔV	Volumenänderung des Probekörpers (m ³)
Δh	Füllstandänderung (m)
D_{Rohr}	Innendurchmesser des Kondensatorrohrs (m)
D_{Kern}	Außendurchmesser der inneren Elektrode (Kern) (m)

Mit $D_{\text{Rohr}} = 9 \text{ mm}$ und $D_{\text{Kern}} = 4 \text{ mm}$ ergab sich aus einer Füllstandänderung von $\Delta h = 1 \text{ cm}$ eine Volumenänderung von $\Delta V = 0,51 \text{ cm}^3$. Der Messbereich (nutzbare Höhe der Kondensatoren) betrug 45 cm, so dass maximal eine Volumenänderung von rund 23 cm^3 erfasst werden konnte. Ausgehend von den Ergebnissen der Kalibrierung wurde bei voller Ausnutzung des Messbereichs für die drei Kondensatoren ein durchschnittlicher relativer Fehler von 3,34 % bestimmt.

Da die Ausführung des Kondensators einen effektiven Verdunstungsschutz nicht zuließ, wurde ein zusätzliches Dilatometer dazu genutzt, die Verdunstung während der Verformungsmessung zu bestimmen.

Auch bei der volumetrischen Verformungsmessung war keine aktive Temperaturkontrolle der Probekörper möglich. Wegen der erforderlichen Dichtigkeit der Gummihülle war es auch nicht möglich, direkt die Probekörpertemperatur zu erfassen. Lediglich die Messung der Behälterwassertemperatur ließ eine Abschätzung der Probekörpertemperatur zu.

4.3.2 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie

Die Verfolgung der Wärmefreisetzung während der Zementhydratation ermöglicht eine indirekte Quantifizierung der Hydratationsreaktionen. Hierfür wurde das isotherme Wärmeflusskalorimeter TAM Air (Thermometric 3114/3236) mit acht unabhängigen Kanälen verwendet (Bild 4.7). Alle acht Kanäle sind jeweils einzeln in wärmesenkenden Blöcken montiert, die sich in einem Luft-Thermostat befinden.

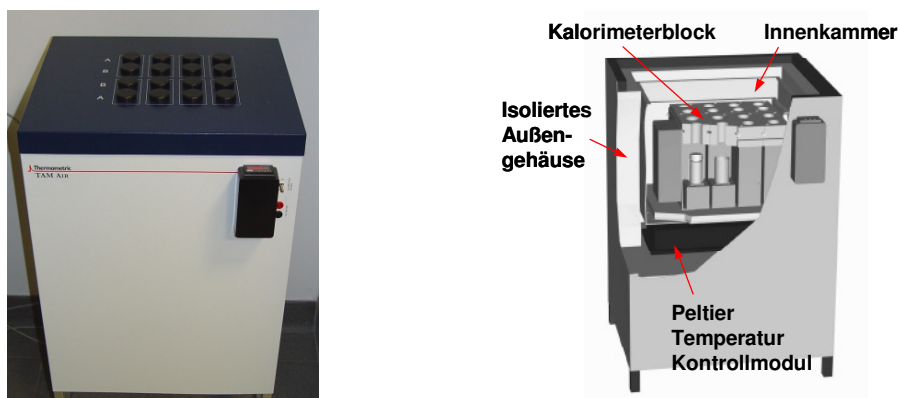


Bild 4.7: Isothermes Wärmeflusskalorimeter TAM Air, Ansicht (links) und Aufriss (rechts [146])

Jeder Kanal ist in Zwillingsbauweise angeordnet. Auf der einen Seite befindet sich die aktive Probe, auf der anderen die (inerte) passive Probe (Bild 4.8). Unter beiden Proben befinden

sich Wärmeflussensoren, durch die die Wärmeabgabe an den temperierten Kalorimeterblock erfolgt. Der Temperaturgradient, der sich im Sensor einstellt, erzeugt eine dem Wärmefluss proportionale elektrische Spannung (Seebeck-Effekt). Die Differenz der Wärmeflüsse zwischen aktiver und passiver Probe wird aufgezeichnet, so dass ein positiver Wärmefluss als exotherme Prozesse der aktiven Probe ausgegeben wird.

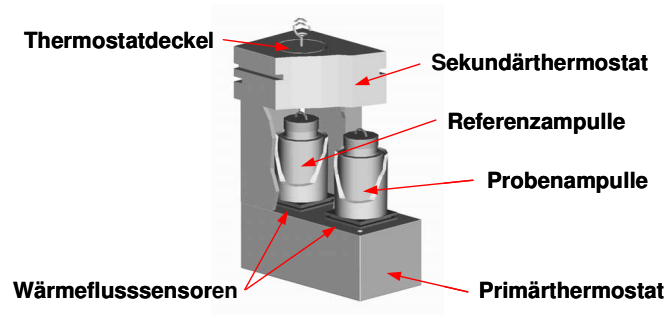


Bild 4.8: Zwillingsanordnung eines Kalorimeterkanals [146]

Für die systematischen Untersuchungen zum Einfluss des w/z-Werts sowie der Zusatzstoffe und –mittel wurden die Zementleime außerhalb des Kalorimeters per Handmischung hergestellt. Die Zugabe der Zusatzmittel erfolgte mit dem Zugabewasser. Die Mischdauer betrug etwa 2-3 Minuten. Für die kalorimetrischen Untersuchungen der Mischungen aus Tabelle 4.3, an denen die Verformungsmessungen erfolgten, wurden die Zementleime in einem 5 l-Mörtelmischer mit dem in Abs. 4.2 beschriebenen Mischregime hergestellt.

Nach Beendigung des Mischvorgangs wurden die Proben (etwa 10 bis 20 g) in 25 ml Ampullen aus Glas (Bild 4.9) gefüllt und unverzüglich dicht verschlossen. Daraufhin wurden die Ampullen in das Kalorimeter eingesetzt und der Kalorimeterblock mit einem Thermostatdeckel geschlossen. Als Passivproben wurden sowohl leere Ampullen als auch Ampullen mit einer wässrigen Quarzmehlsuspension verwendet.



Bild 4.9: Proben- und Referenzampulle vor dem Einbau in das Wärmeflusskalorimeter

Bei den Handmischungen begannen die Messungen etwa 5 Minuten, bei den im Mörtelmischer hergestellten Zementleimen etwa 8 - 9 Minuten nach Wasserzugabe. Dadurch konnte die starke exotherme Anfangsreaktion, die sofort bei Wasserzugabe erfolgt, nur teilweise erfasst werden. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass während des Mischvorgangs eine nicht unerhebliche Wärmemenge in die Proben eingebracht wurde. Da somit die Messung der Hydratationswärme in den ersten Minuten mit Artefakten behaftet war, wurde die

Hydrationswärme als Integral der Wärmefreisetzungsrate ab dem Minimum nach der Anfangsreaktion (Ende der Ruheperiode) berechnet (Bild 4.10).

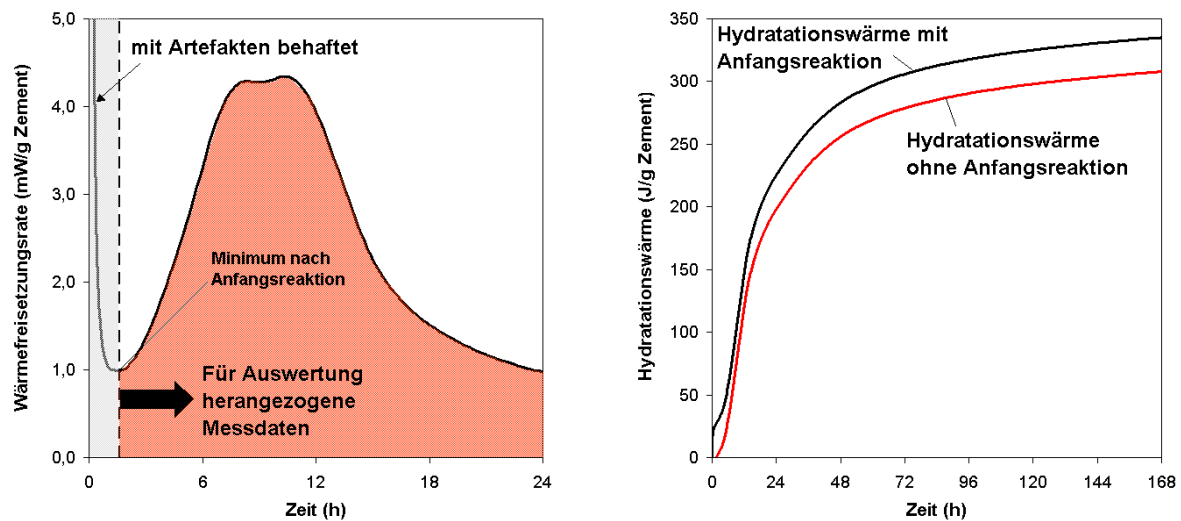


Bild 4.10: Für die Auswertung herangezogene kalorimetrische Messdaten (links) und als Integral der Wärmefreisetzungsrate berechnete Hydrationswärme (rechts)

4.3.3 Thermogravimetrie

Da bei der puzzolanischen Reaktion CH verbraucht und zusätzliche C-S-H gebildet werden, können anhand des CH-Gehalts eines puzzolanhaltigen Zementsteins im Vergleich mit einer Referenzmischung Rückschlüsse auf den Verlauf der puzzolanischen Reaktion gezogen werden. Der CH-Gehalt eines Zementsteins lässt sich mit der Thermogravimetrie (TG) ermitteln.

Die TG erfasst Masseänderungen einer Probe in Abhängigkeit der Proben temperatur. In der Regel handelt es sich dabei um Masseabnahmen aufgrund von thermischen Zersetzungsreaktionen, bei denen gasförmige Verbindungen aus der Probe entweichen. Sind die chemische Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die Parameter der Zersetzungsreaktionen einer Substanz bekannt, kann aus der Masseänderung der Anteil dieser Substanz an der Gesamtprobe berechnet werden. Bei sehr heterogenen Stoffen, wie zementgebundenen Werkstoffen, überlagern sich oft mehrere verschiedene Zersetzungsreaktionen. Als Hilfe für die Auswertung wird die TG-Kurve differenziert (DTG). Mit der Ableitung nach der Temperatur oder nach der Zeit ist eine bessere Beobachtung der Zersetzungsreaktionen möglich.

Zementstein besteht überwiegend aus hydratwasserhaltigen und in geringem Maße aus carbonathaltigen anorganischen Verbindungen. Die wichtigsten Verbindungen, die Calciumsilikat- und Calciumaluminathydrate treten im Zementstein in einer Vielzahl von Zusammensetzungsvarianten auf. Da sich deren Zersetzungsreaktionen gegenseitig überlagern ist eine eindeutige Zuordnung der Masseverluste zu den einzelnen Hydratphasen nicht möglich.

Da thermogravimetrisch keine Unterscheidung der verschiedenen Hydratphasen, mit Ausnahme des CH, vorgenommen werden kann, wird das in ihnen gebundene Wasser im Folgenden zusammenfassend als Hydratwasser bezeichnet. In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben über die Temperaturbereiche, in denen sich die Hydratphasen thermisch zersetzen (z.B. [52], [97], [141]). Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Anlehnung an

SCHIEBL & MENG [129] angenommen, dass die Hydratphasen im Temperaturbereich von etwa 100 bis 750 °C mehr oder weniger kontinuierlich entwässern. Im Bereich von etwa 400 bis 600 °C wird das Wasser aus dem CH abgespalten. Der mit der Zersetzung des CH korrespondierende Peak in der DTG-Kurve erscheint relativ scharf. Für die Ermittlung des CH-Gehalts wurde berücksichtigt, dass die Hydratphasen auch während der Zersetzung des CH entwässern. Hierfür wurde ein graphisches Verfahren nach MARSH & DAY [96] verwendet (Bild 4.11). Mit dem gleichen Verfahren wurde auch das Hydratwasser bestimmt, das während der Zersetzung des Calciumcarbonats (CaCO_3) im Temperaturbereich von etwa 600 bis 800 °C abgespalten wird.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Gerät Netzsch STA 449 verwendet. Die Wägeeinrichtung bestand aus einer elektromagnetisch kompensierten Mikrowaage mit überschaliger Probenaufnahme in einem vertikalen Rohrofen. Im untersuchungsrelevanten Temperaturbereich von 20 bis 1000 °C betrug die Heizrate 5 K/min. Während der Analyse befand sich die Probe in einem Stickstoffstrom, um gasförmige Reaktionsprodukte abzuführen und verfälschende Oxidationsreaktionen zu vermeiden. Die Einwaagen betrugen zwischen 1 und 2 g.

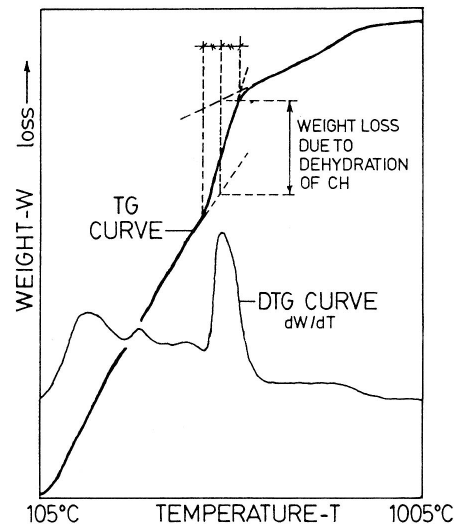


Bild 4.11: Graphische Auswertung der TG-Kurve zur Bestimmung des CH-Gehalts [96]

Die Herstellung der Zementleime erfolgte in einem 5 l-Mörtelmischer. Die Mischdauer betrug insgesamt 4 Minuten. Nach dem Mischen wurden die Proben in 25 ml Ampullen aus Glas gefüllt und unverzüglich dicht verschlossen (Bild 4.9). Bis zum Beginn der Probenvorbereitung lagerten die versiegelten Proben bei 22 °C.

Um die Hydratation des jungen Zementsteins möglichst schnell zu stoppen, wurden die granulierten Proben in einem Umluftofen bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet, anschließend gemahlen und für weitere 24 Stunden bei 105 °C getrocknet. Bis zur Prüfung lagerten die Proben in einem Exsikkator über Silicagel. Diese Methode wurde gewählt, weil sich in Vorversuchen gezeigt hatte, dass ein Lösemittelaustausch mit Iso-Propanol zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen bei der Bestimmung des Gehalts an nicht verdampfbarem Wasser führte. Untersuchungen von GRAN & HANSEN [44] zeigten, dass das Wasser auch bei w/z-Werten größer als 0,6 nicht vollständig durch Ethanol ausgetauscht werden konnte. Zu-

dem war die Austauschrate sehr gering. Es ist daher anzunehmen, dass in den Vorversuchen der Lösemittelaustausch mit Iso-Propanol die Zementhydratation insbesondere bei den sehr jungen Proben nicht schnell genug stoppte.

Zusätzlich zum Zementstein wurden auch die Ausgangsstoffe thermogravimetrisch untersucht. Der Vergleich des Calciumcarbonatgehalts der Ausgangsstoffe mit dem der Zementsteine zeigte, dass durch die Vorbehandlung der Zementsteinproben keine signifikante Carbonatisierung stattfand.

4.3.4 Tensiometrie

Um den Einfluss der organischen Zusatzmittel auf die Oberflächenspannung (OFS) der Porenflüssigkeit im Zementstein abzuschätzen, wurden wässrige und alkalische Lösungen mit unterschiedlichen Zusatzmittelkonzentrationen hergestellt. Die OFS dieser Lösungen wurden mit einem Tensiometer K100 der Fa. Krüss mit einem Platten-Messsystem untersucht (Bild 4.12).

Bei der Plattenmethode wird die Flüssigkeit angehoben, bis der Kontakt der Oberfläche mit der Platte registriert wird. Aus der auf die Länge der Platte wirkenden Kraft wird die OFS mit Gleichung 4.3 berechnet.

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

γ Oberflächenspannung der Lösung (N/m)

F auf die Waage wirkende Kraft (N)

L benetzte Länge der Platte (m)

θ Kontaktwinkel zwischen Lösung und Platte (≈ 0)

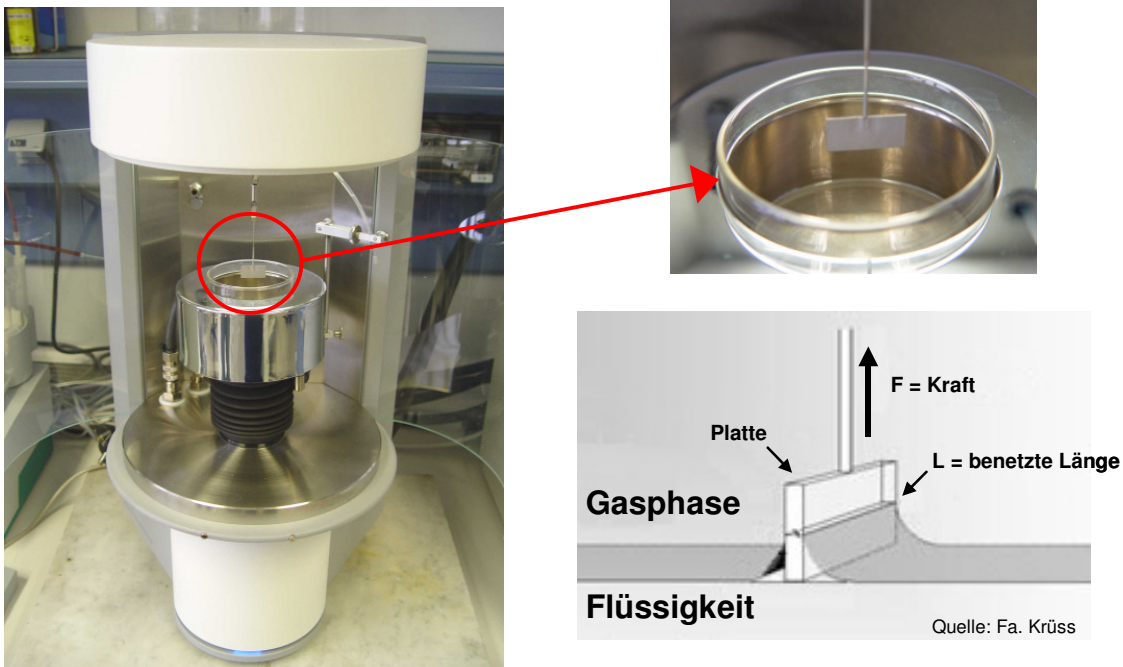


Bild 4.12: Tensiometer mit Platten-Messsystem und schematische Darstellung der Plattenmethode

Die Platte besteht aus angerautem Platin und wird optimal benetzt, so dass der Kontaktwinkel θ nahe bei Null liegt. Der Term $\cos \theta$ erreicht daher annähernd den Wert 1.

Nach dem Eintauchen der Platte in die Flüssigkeit stellt sich erst nach einer gewissen Zeit ein Kräftegleichgewicht ein. Die Messdauer wurde deshalb auf 20 Minuten je Probe festgelegt. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 20 °C untersucht.

4.3.5 Bestimmung der Festigkeit und des Elastizitätsmoduls

Die Biegezug- und Druckfestigkeiten wurden in Anlehnung an DIN EN 196-1 an Standardprismen 40 x 40 x 160 mm³ ermittelt. Für die Herstellung der Probekörper wurden Schalungen aus Stahl verwendet. Sofern eine Verdichtung erforderlich war, erfolgte diese auf einem Rütteltisch während des Befüllens der Schalungen innerhalb von 20 Sekunden. Eine Versiegelung der Schalungen wurde vorgenommen, indem unmittelbar nach dem Befüllen die Oberseiten der Schalungen gesäubert wurden, umlaufend jeweils eine Dichtung aus Knetgummi aufgelegt und eine Glasscheibe aufgedrückt wurde. Die Probekörper verblieben bis zur Erstarrung in den Schalungen in einem temperierten Raum bei 22 °C. Nach der Erstarrung wurden die Probekörper vorsichtig entschalt und einzeln in Kunststoffbeutel gesteckt, die dicht verschlossen bis zur Prüfung in einem Wasserbad mit 22 °C gelagert wurden. Undichtigkeiten der Kunststoffbeutel konnten leicht an Wasserflecken auf den Probekörpern erkannt werden. Probekörper bei denen dies der Fall war, wurden nicht für die Prüfungen herangezogen. Die Ermittlung Biegezugfestigkeiten erfolgte in der Regel jeweils an drei Probekörpern (insgesamt 132 Probekörper). An den daraus stammenden Bruchhälften wurden die Druckfestigkeiten ermittelt (insgesamt 264 Einzelprüfungen).

Die Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls (E-Modul oder E) erfolgte in Anlehnung an DIN 1048-5 an Zylindern mit einer Höhe von 200 mm und einem Durchmesser von 50 mm. Für die Herstellung der Probekörper wurden eigens entwickelte, dicht schließende Schalungen aus Edelstahl verwendet. Der Vorteil dieser Schalungen bestand darin, dass die Probekörper direkt nach der Herstellung im Wasserbad mit 22 °C gelagert werden konnten, ohne sie entschalen und erneut versiegeln zu müssen. Die Bauart der Schalungen gewährleistete dabei sowohl die erforderliche Dichtigkeit, um einen Feuchtigkeitsverlust durch Verdunstung bzw. eine Wasseraufnahme zu vermeiden, als auch eine ausreichend schnelle Abführung der Hydratationswärme, so dass nur eine geringfügige Temperaturerhöhung im Kern der Probekörper festgestellt wurde.

Vor der Prüfung wurden die Druckflächen der Zylinder planparallel geschliffen. Um dabei eine übermäßige Wasseraufnahme zu vermeiden, wurden die kurz zuvor dem Wasserbad entnommenen und entschalteten Probekörper an den Mantelflächen mit einem Klebeband abgedichtet.

Für die Bestimmung des E-Moduls (Sekantenmodul bei einem Drittel der Druckfestigkeit) wurden jeweils drei Probekörper geprüft. Ein vierter Probekörper diente zur vorherigen Abschätzung der Druckfestigkeit. Insgesamt wurden dafür 88 Probekörper hergestellt, von denen 66 einer E-Modul-Prüfung unterzogen wurden. Die Verformungsmessung erfolgte durch drei induktive Wegaufnehmer, die um 120 ° versetzt an der Mantelfläche befestigt wurden. Nach Ermittlung des E-Moduls wurden die Wegaufnehmer entfernt und die Last bis zum Bruch erhöht.

Bruchstücke aus den Festigkeitsuntersuchungen und der Probekörper für die Bestimmung des E-Moduls wurden genutzt, um den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser zu ermitteln. Hierfür wurden die Bruchstücke granuliert und bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Anschließend wurden die Granulate gemahlen und der Glühverlust bei 1000 °C bestimmt.

4.3.6 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Proben für die Bestimmung der Porenradienverteilungen mit der Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie) stammten von Bruchstücken der Zylinder aus den E-Modul-Prüfungen. Die Bruchstücke wurden granuliert (Korngöße 4 bis 8 mm) und mit einem schonenden Verfahren (40 mbar bei Raumtemperatur über Gefrierfalle) bis zur Massekonstanz getrocknet. Bis zur Prüfung verblieben die Proben in einem Exsikkator über Silicagel.

Die Hg-Porosimetrie beruht auf dem Prinzip, dass Quecksilber als nichtbenetzende Flüssigkeit nur unter Einwirkung eines äußeren Drucks in ein poröses System eindringt. Das in die Probe eingepresste Quecksilbervolumen wird in Abhängigkeit vom aufgetragenen Druck gemessen. Der Druck verhält sich umgekehrt proportional zur lichten Weite der Porenöffnungen. Unter Annahme eines zylindrischen Porenmodells wird dieser Zusammenhang durch die Washburn-Gleichung wiedergegeben.

$$r = -\frac{2 \cdot \gamma}{\sigma} \cdot \cos \theta \quad (4.4)$$

r Porenradius (m)

σ Druck (N/m²)

γ Oberflächenspannung des Quecksilbers (0,48 N/m)

θ Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Feststoff (140 °)

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Porosimeter Pascal 140 + Pascal 240 der Fa. Thermo Electron Corporation (ehem. Carlo Erba) verwendet. Die Messungen nach DIN 66133 wurden in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst erfolgte eine Niederdruckmessung zur Erfassung der Makroporen im Radienbereich von etwa 50 µm bis 2,5 µm. Bei der anschließenden Hochdruckmessung wurde der Druck auf bis zu 200 N/mm² erhöht, wodurch Poren mit einem Radius von rund 4 nm mit Quecksilber intrudiert wurden. Der Auswertung wurde eine Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,48 N/m und ein Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Zementstein von 140 ° zugrunde gelegt.

Die Messungen erfolgten zunächst als Doppelbestimmungen. Die Ermittelten Porositäten wiesen dabei einen Variationskoeffizienten < 2 % auf. Im Laufe der Untersuchungen wurde deshalb zu Einzelmessungen übergegangen.

5 Ergebnisse

5.1 Autogene Verformungen

5.1.1 Vergleich zwischen linearer und volumetrischer Verformungsmessung

5.1.1.1 Eignung der Messverfahren

Volumendilatometer

Die Funktionsfähigkeit und Genauigkeit der kapazitiven Füllstandmessung beim volumetrischen System konnte durch die Messung der Volumenänderung bei der Abkühlung des zuvor erwärmten Behälterwassers gezeigt werden. Die Berechnung der Volumenänderung erfolgte mit den temperaturabhängigen Dichten des Wassers (aus [83] entnommen), woraus durch Regression für das spezifische Volumen des Wassers eine Funktion der Temperatur gebildet wurde.

$$V(T_C) = 1 - 2,423 \cdot 10^{-5} \cdot T_C + 6,101 \cdot 10^{-6} \cdot T_C^2 - 1,555 \cdot 10^{-8} \cdot T_C^3 \quad (5.1)$$

$V(T_C)$ spezifisches Volumen von Wasser in cm^3/g

T_C Temperatur in $^{\circ}\text{C}$

Der Vergleich der gemessenen Volumenänderungen mit den aus der Wassertemperatur berechneten Volumenänderungen zeigte eine gute Übereinstimmung (Bild 5.1).

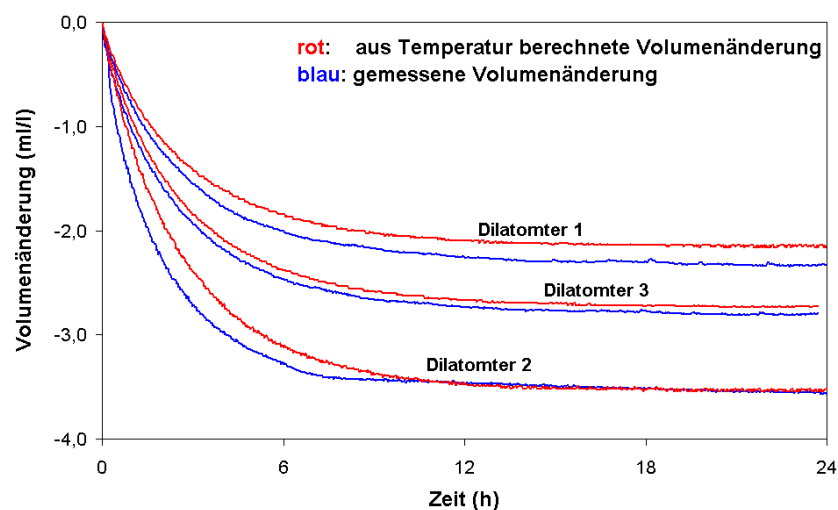


Bild 5.1: Vergleich der gemessenen (blau) mit der berechneten Volumenänderung (rot) bei der Abkühlung des zuvor erwärmten Behälterwassers

Lineares Dilatometer

Die Eignung des linearen Dilatometers wurde durch die Messung der autogenen Verformungen von reinen Zementleimen mit $w/z = 0,30$ und $w/z = 0,40$ untersucht. Die Darstellungen in Bild 5.2 zeigen, dass die gemessenen Verformungen der beiden Probekörper einer Mischung geringe Abweichungen aufwiesen. Diese traten im sehr jungen Alter auf, während das Verformungsverhalten der beiden Probekörper zu späteren Zeitpunkten (z.B. nach dem jeweiligen Temperaturmaximum) annähernd identisch war.

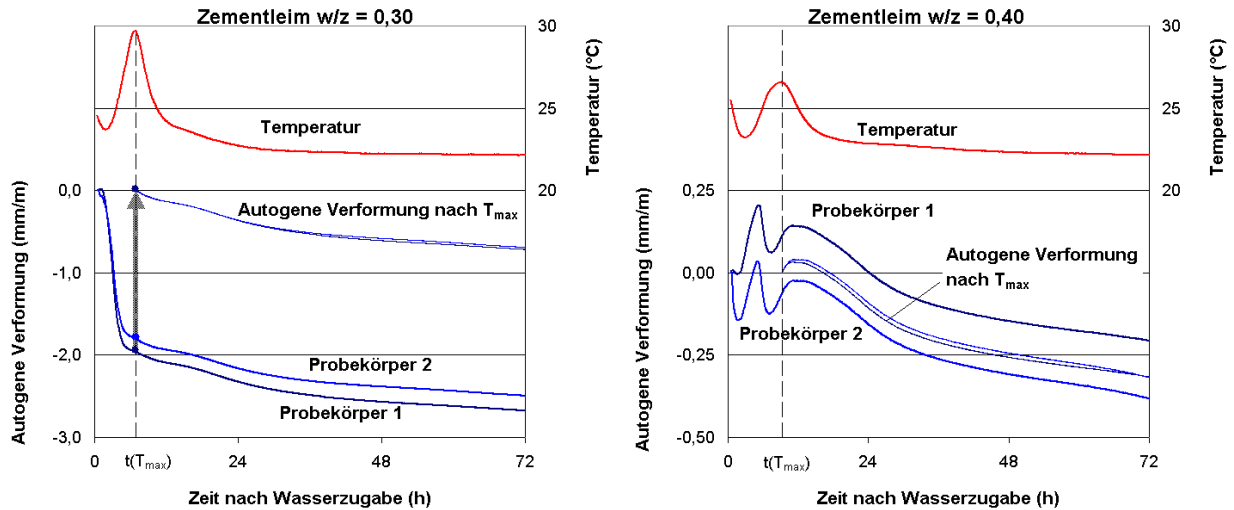


Bild 5.2: Autogene Verformungen der beiden Probekörper und Temperatur des Referenzprobekörpers einer Mischung. Links: $w/z = 0,30$. Rechts: $w/z = 0,40$.

Aufgrund dieser Ergebnisse lag die Vermutung nahe, dass trotz der Maßnahmen zur Reduzierung der Reibung in den Schalungen eine gewisse Verformungsbehinderung im jungen Alter nicht vermieden werden konnte. Unter dieser Annahme wurde die Verformung desjenigen Probekörpers als maßgebend betrachtet, der bei Versuchsende das größte Schwindmaß aufwies, da davon ausgegangen wurde, dass bei ihm die Verformungsbehinderung den geringsten Einfluss hatte.

Insgesamt wurde mit dem linearen Messsystem aber eine gute Reproduzierbarkeit erzielt. In Bild 5.3 sind auf der linken Seite die Ergebnisse der Einzelmessungen von vier Ansätzen der gleichen Zementleimmischung ($w/z = 0,30$) dargestellt. Im Alter von 72 Stunden ergab sich für das autogene Schwinden bei einem Mittelwert von $-2,62 \text{ mm/m}$ eine Standardabweichung von $0,13 \text{ mm/m}$ (Variationskoeffizient 5,1%).

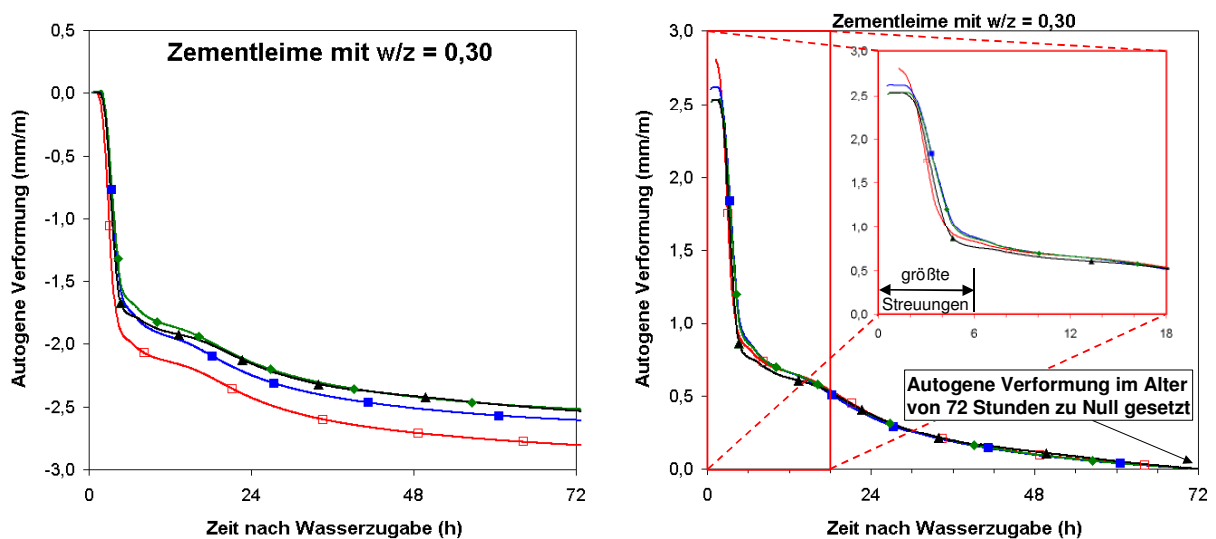


Bild 5.3: Reproduzierbarkeit der linearen Verformungsmessung

In der Darstellung auf der rechten Seite in Bild 5.3 wurde die autogene Verformung der jeweiligen Mischung im Alter von 72 Stunden zu Null gesetzt. Es ist erkennbar, dass die vier Mischungsansätze nach etwa 18 Stunden ein identisches Verformungsverhalten aufwiesen. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt, dass die größten Streuungen etwa während der ersten 6 Stunden auftraten. In diesem Zeitraum erfolgte die für Zementleime mit niedrigen w/z-Werten typische starke Anfangsverformung, die vor und während der Hydratationsbeschleunigung auftrat und deshalb zu einem großen Teil aus plastischen Verformungen bestand.

Bei der Größenordnung der bei den untersuchten Bindemittelmischungen gemessenen Verformungen bestand eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen, über die in der Literatur berichtet wurde [67], [11], [89].

5.1.1.2 Simultane Verformungsmessungen an Zementleim

In weiteren Vorversuchen erfolgten simultane Verformungsmessungen mit dem linearen und dem volumetrischen Messsystem an Zementleimen. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden die Ergebnisse des volumetrischen Verfahrens linearisiert. In guter Näherung beträgt die Längenänderung ein Drittel der isotropen Volumenänderung.

$$\varepsilon_{\text{lin}} = \frac{\varepsilon_{\text{vol}}}{3} \quad (5.2)$$

$$\varepsilon_{\text{lin}} = \Delta l / l_0 \quad \text{bezogene Längenänderung (m/m)}$$

$$\varepsilon_{\text{vol}} = \Delta V / V_0 \quad \text{bezogene Volumenänderung (m}^3\text{/m}^3\text{)}$$

Für die vergleichenden Verformungsmessungen wurden fließfähige Zementleime hergestellt (w/z = 0,30, verflüssigt mit Fließmittel auf PCE-Basis, Setzfließmaß 25 cm ± 1 cm). Es zeigte sich, dass die Messergebnisse des volumetrischen Verfahrens um ein Vielfaches größer waren, als die Messergebnisse des linearen Verfahrens. Wiederholte Messungen ergaben ähnliche Ergebnisse. Undichtigkeiten konnten weder an den Probekörpern noch an den Dilatometergefäßen festgestellt werden.

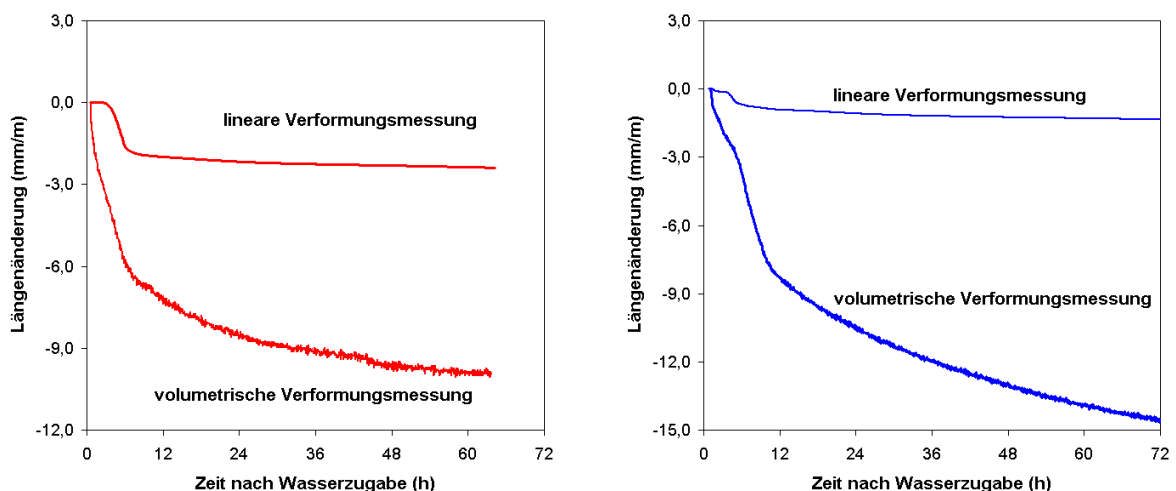


Bild 5.4: Vergleich der Ergebnisse des volumetrischen und des linearen Messverfahrens. Die Ergebnisse der volumetrischen Verformungsmessungen wurden in dieser Darstellung linearisiert.

Andere Autoren kamen bei ihren Untersuchungen zu entsprechenden Ergebnissen [7], [30]. Dabei zeigte sich die Diskrepanz zwischen linearem und volumetrischem Verfahren nicht nur in der Größenordnung der gemessenen Verformungen ($\epsilon_{\text{vol}} / 3 \approx 10 \epsilon_{\text{lin}}$), sondern auch im Vorzeichen der Verformung. Während mit dem volumetrischen Verfahren ausschließlich Volumenverringerungen gemessen wurden, wurde mit dem linearen Verfahren zunächst eine Expansion aufgezeichnet. Die Diskrepanz zwischen beiden Verfahren wurde ebenso durch den entgegengesetzten Einfluss des w/z-Werts deutlich. Während die Verringerung des w/z-Wertes bei dem linearen Verfahren zur erwarteten Zunahme der autogenen Verformungen führte, wurde mit dem volumetrischen Verfahren eine mit dem w/z-Wert abnehmende autogene Verformung gemessen [30].

Als eine mögliche Fehlerursache bei der volumetrischen Methode werden von *JENSEN & HANSEN* [72] die Bildung von Blutwasser und zwischen Probekörper und Ummantelung eingeschlossene Luft genannt. Nach dem Erstarren werden Wasser oder Luft infolge des chemischen Schwindens ins Innere des Probekörpers gesaugt und auf diese Weise innere Volumenänderungen fälschlicherweise als äußere Verformung gemessen. Da das chemische Schwinden wesentlich größer ist als die autogene Verformung, kann dies im Hinblick auf die Messung spannungsinduzierender Verformungen zu substantiellen Fehlern führen [67].

In der Literatur wurde auch der Einfluss der vorgedehnten elastischen Gummihülle diskutiert [7], [72]. Der dadurch entstehende Druck könnte im erstarrenden Zementstein zu einer Zerstörung der noch schwachen Strukturen führen. Weder mit dem Druck der elastischen Gummihülle noch mit dem nachträglichen Einsaugen von Blutwasser lassen sich jedoch die Diskrepanzen erklären, die auch nach mehreren Tagen der Erhärtung noch beobachtet wurden.

Eine weitere mögliche Fehlerursache ist die Undichtigkeit der Gummihülle. Sowohl der Verschluss als auch das Material selbst können durchlässig sein. Nach *HAMMER ET AL.* [50] bzw. *BJØNTEGAARD ET AL.* [22] reicht der durch die Selbstaustrocknung entstehende kapillare Unterdruck aus, das umgebende Wasser durch die Gummihülle zu saugen. Das von außen eindringende Wasser würde die durch das chemische Schwinden entstandenen Hohlräume teilweise füllen, was sowohl bei der gravimetrischen (Erhöhung der Probekörpermasse) als auch bei der Füllstandmessung (Verlust an Umgebungsmedium und somit Senkung des Füllstands) höhere Messergebnisse zur Folge hätte. *LURA & JENSEN* [92] bemerkten, dass dabei der Wassertransport durch die Gummihülle nicht erst mit der Selbstaustrocknung beginnt. Ihre Untersuchungsergebnisse zeigten, dass ein signifikanter Wassertransport durch die Gummihülle bereits sehr früh einsetzen kann. Ursache hierfür ist die Osmose, die durch die höheren Konzentrationen gelöster Salze in der Porenflüssigkeit des Probekörpers in Gang gesetzt wird.

In Anbetracht der erheblichen Diskrepanz zwischen der linearen und der volumetrischen Verformungsmessung erschien eine Fortführung der Untersuchungen mit beiden Verfahren als nicht sinnvoll. Aufgrund der relativ großen Streuungen und der genannten Fehlerursachen beim volumetrischen Verfahren mussten die kapazitiv messenden Volumendilatometer als weniger geeignet eingeschätzt werden. Für die weiteren Versuche wurde deshalb das linear messende System favorisiert. Alle im Weiteren dargestellten Ergebnisse wurden mit dem linearen System gemessen.

5.1.2 Plastische und spannungsinduzierende Verformungen

Da mit dem linearen System die Verformungsmessung bereits vor der Erstarrung begonnen wurde, beinhalteten die gemessenen Verformungen auch das plastische Schwinden. Es ist jedoch nahe liegend, dass diese, vor der Erstarrung gemessenen Verformungen, keinen Einfluss auf die spätere Spannungsentwicklung und Rissbildung haben. Für die Beurteilung spannungsinduzierender Verformungen ist deshalb der Zeitpunkt t_0 maßgeblich, ab dem sich ein durchgehender Festkörper ausbildet und Zugspannungen in der Matrix übertragen werden können [151]. In den eigenen Untersuchungen wurde t_0 durch Analyse der gemessenen Verformungsgeschwindigkeit bestimmt. Bild 5.5 illustriert die Vorgehensweise am Beispiel eines Zementleims mit $w/z = 0,30$.

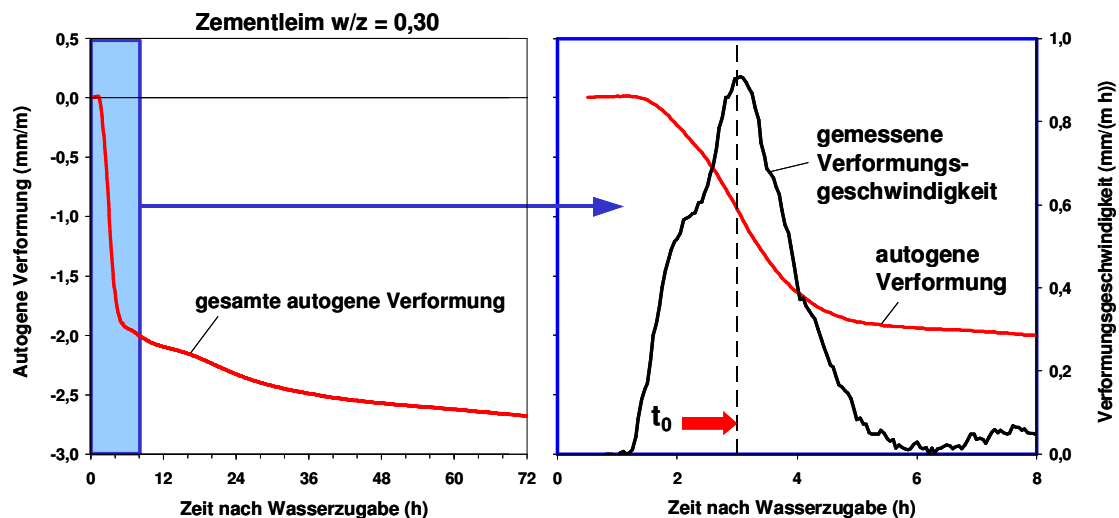


Bild 5.5: Bestimmung von t_0 anhand der Verformungsgeschwindigkeit

Auffällig ist bei der Verformungsgeschwindigkeit, dass im Zeitraum der Erstarrung (hier etwa 3 Stunden nach Wasserzugabe) ein ausgeprägtes Maximum auftrat. Die zu Beginn ansteigende Verformungsgeschwindigkeit ist auf die Beschleunigung der Zementhydratation zurückzuführen, die mit verstärktem chemischen Schwinden und entsprechender Selbstaus-trocknung verbunden ist. Im weiteren Verlauf erfolgt jedoch der Übergang vom plastischen in den festen Zustand. Die in diesem Zeitraum schnell zunehmende Steifigkeit des Festkörpers behindert dabei die Verformung, so dass die Verformungsgeschwindigkeit während der Erstarrung wieder abnimmt, obwohl die Hydratationsrate in diesem Zeitraum weiterhin ansteigt. Das beobachtete Verformungsverhalten steht in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von *BARCELO ET AL.* [7], die in einem vergleichbaren Zeitraum ebenfalls eine deutliche Abnahme der Verformungsgeschwindigkeit feststellten.

Als t_0 wurde deshalb der Zeitpunkt der maximalen Verformungsgeschwindigkeit festgelegt. Ein ähnliches Verformungsverhalten wurde bei allen untersuchten Mischungen beobachtet. Eine Ausnahme bildete lediglich die Mischung PZ03-MS mit Mikrosilica. Bei dieser Mischung wurden mehrere lokale Maxima der Verformungsgeschwindigkeit aufgezeichnet. Als t_0 wurde hier der Mittelwert zwischen dem Auftreten des ersten und des letzten Maximums angenommen.

Zum Vergleich wurden die Erstarrungszeiten der Mischungen mit dem Vicat-Gerät in Anlehnung an DIN EN 196-3 bestimmt (Tabelle 5.1). In der Regel lagen die Maxima der Verformungsgeschwindigkeiten deutlich später als das mit dem Vicat-Gerät bestimmte Erstarrungsende. Der mit dem Vicat-Gerät bestimmte Erstarrungsbeginn bezieht sich aber eher auf die Verarbeitbarkeitsgrenze, während das Erstarrungsende, wegen der Abhängigkeit vom Nadelgewicht, nur einen relativ willkürlichen Zeitpunkt während des Übergangs vom plastisch verformbaren Zustand zum Festkörper darstellt. Nach WEISS [151] kann deshalb angenommen werden, dass beide Erstarrungszeiten nicht direkt mit t_0 korrespondieren.

Tabelle 5.1: Zeitpunkte des Maximums der Verformungsgeschwindigkeit (t_0) und Erstarrungszeiten (Vicat) der untersuchten Mischungen

Mischung	Maximum der Verformungsgeschwindigkeit (t_0) h	Erstarrung (DIN EN 196-3)	
		Beginn h	Ende h
PZ04	5,0	3,8	4,4
PZ03	3,0	2,3	2,8
PZ03-SR	3,7	2,8	3,3
PZ03-MS	3,8	2,5	2,9
SV-PZ03	4,7	3,2	4,0
SV-FA	5,8	3,7	4,3
SV-L1	3,6	2,7	3,0
SV-L2	5,1	3,2	4,0

Um nun plastisches und spannungsinduzierendes autogenes Schwinden zu unterscheiden, wurden die gemessenen Verformungen zum jeweiligen Zeitpunkt t_0 zu Null gesetzt (Bild 5.6).

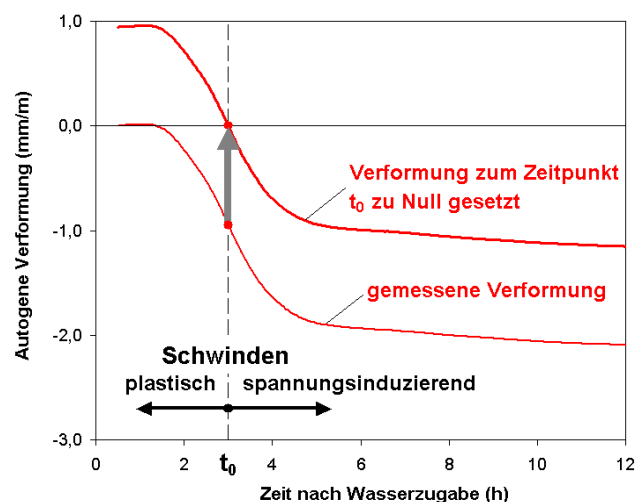


Bild 5.6: Plastisches und spannungsinduzierendes autogenes Schwinden

5.1.3 Einfluss des w/z- Werts

Der Zementleim mit $w/z = 0,30$ zeigte das für Zementleime mit niedrigen w/z -Werten typische starke Anfangsschwinden, das bereits vor der Erstarrung begann (Bild 5.7). Bis zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums nach etwa 7 Stunden, bei dem die Verformungskurve deutlich abflachte, erreichte das spannungsinduzierende Schwinden etwa -1 mm/m , was etwa 54 % des Schwindmaßes nach 7 Tagen entsprach.

Beim Zementleim mit $w/z = 0,40$ war das Anfangsschwinden wesentlich schwächer ausgeprägt. Anhand der Temperaturkurven ist erkennbar, dass die Hydratation gegenüber dem Zementleim mit $w/z = 0,30$ verzögert war. Nach 7 Stunden ging das autogene Schwinden zeitweise in eine Längenzunahme über.

Bis zum Alter von 48 Stunden war die Schwindrate beim Zementleim mit $w/z = 0,30$ höher als beim Zementleim mit $w/z = 0,40$. Danach waren die Schwindraten bei beiden Zementleimen annähernd gleich.

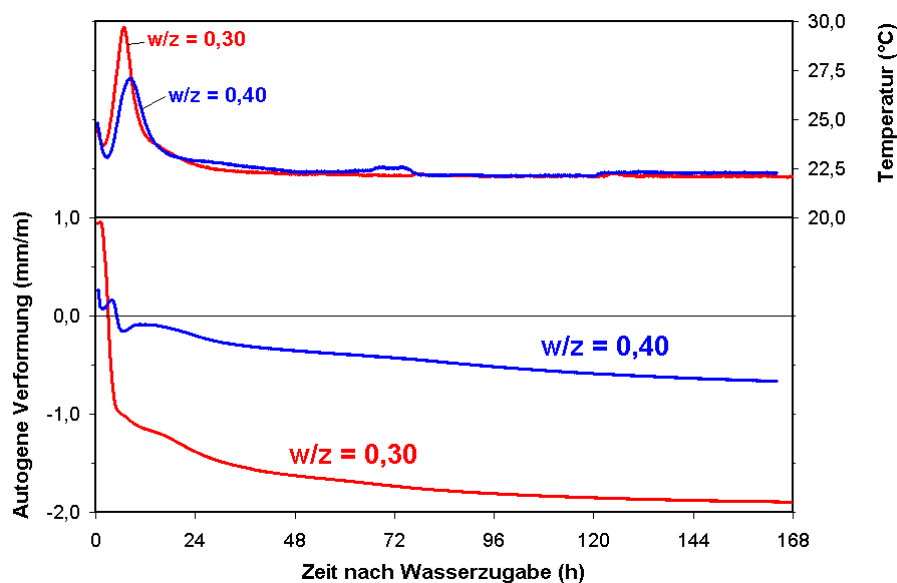


Bild 5.7: Einfluss des w/z -Werts auf die autogenen Verformungen und den Temperaturverlauf von Zementleim

Die Ergebnisse bestätigten den bereits bekannten Zusammenhang zwischen w/z -Wert und autogenem Schwinden, wonach das autogene Schwinden mit abnehmendem w/z -Wert zunimmt. Die Ergebnisse zeigten aber auch, dass dies nur bis zu einem Alter von wenigen Tagen der Fall ist und der Einfluss des w/z -Werts dann geringer wurde. Der gleiche Sachverhalt ergab sich auch aus den Untersuchungsergebnissen von *BAROGHEL-BOUNY & KHEIRBEK* [11] und unterstreicht die Notwendigkeit, einer möglichst frühzeitig beginnenden Verformungsmessung, um das bereits vor der Erstarrung beginnende starke autogene Schwinden bei Mischungen mit geringem w/z -Wert zu erfassen.

5.1.4 Einfluss der organischen Zusatzmittel

Beide im Rahmen dieser Arbeit untersuchen Zusatzmittel, Schwindreduzierer (SR) und Fließmittel (PCE), verringerten das autogene Schwinden gegenüber der Referenzmischung

ohne Zusatzmittel (Bild 5.8). Die Mischung SV-PZ03 mit dem PCE zeigte wie die Referenzmischung PZ03 eine starke Anfangsverformung, wobei das plastische Schwinden verringert wurde. Der Einfluss des PCE auf das spannungsinduzierende Schwinden war weniger stark ausgeprägt.

Bei der Mischung mit dem SR war die Anfangsverformung deutlich reduziert. Darüber hinaus führte die Zugabe des SR im Zeitraum zwischen 6 und 11 Stunden nach Wasserzugabe zu einer Längenzunahme und im weiteren Verlauf zu einer geringeren Schwindrate.

An den Temperaturkurven ist zu erkennen, dass die Zusatzmittel die Zementhydratation verzögerten. Da bei der Mischung mit dem SR ein niedrigeres Temperaturmaximum auftrat als bei der Mischung mit dem PCE, ist zu vermuten, dass die Zugabe des SR eine stärkere hydrationsverzögernde Wirkung hatte. Die Hydrationsverzögerung durch Zugabe der Zusatzmittel ist als Ursache der beobachteten Erstarrungsverzögerung (Abs. 5.1.2) anzusehen.

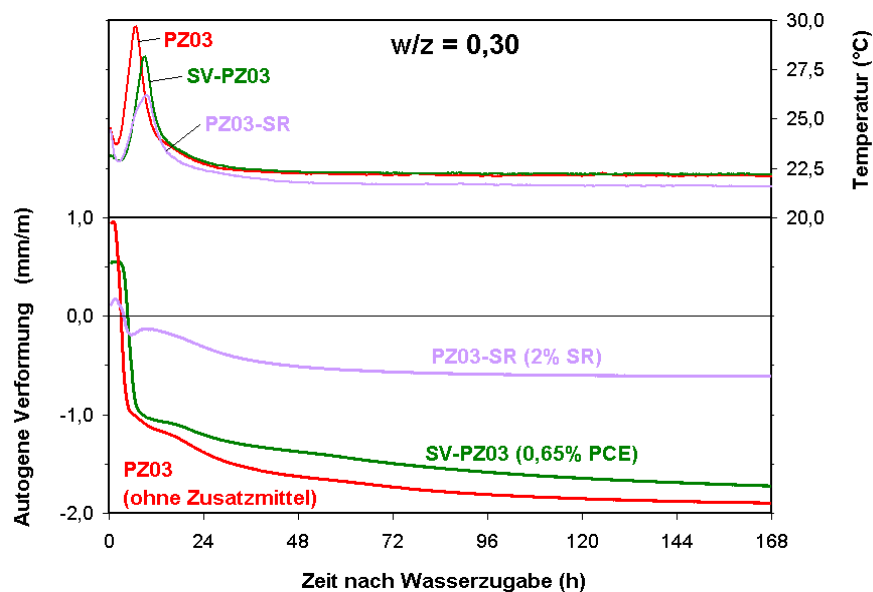


Bild 5.8: Einfluss der organischen Zusatzmittel auf die autogenen Verformungen und den Temperaturverlauf von Zementleim mit $w/z = 0,30$

5.1.5 Bindemittelmatrix von HFB und SVB

5.1.5.1 HF-Mischungen

Der Einfluss des PCE auf das plastische Schwinden zeigte sich auch bei Zugabe der Mikrosilica. Wie bei der Mischung SV-PZ03 war auch das plastische Schwinden der Mischung PZ03-MS gegenüber der reinen Zementleimmischung PZ03 deutlich verringert (Bild 5.9).

Die Zugabe der Mikrosilica führte jedoch zu einer Erhöhung des spannungsinduzierenden Schwindens, wobei der bei der mikrosilicahaltigen Mischung PZ03-MS gegenüber den Mischungen ohne Mikrosilica verringerte w/b -Wert von 0,27 einen Einfluss hatte.

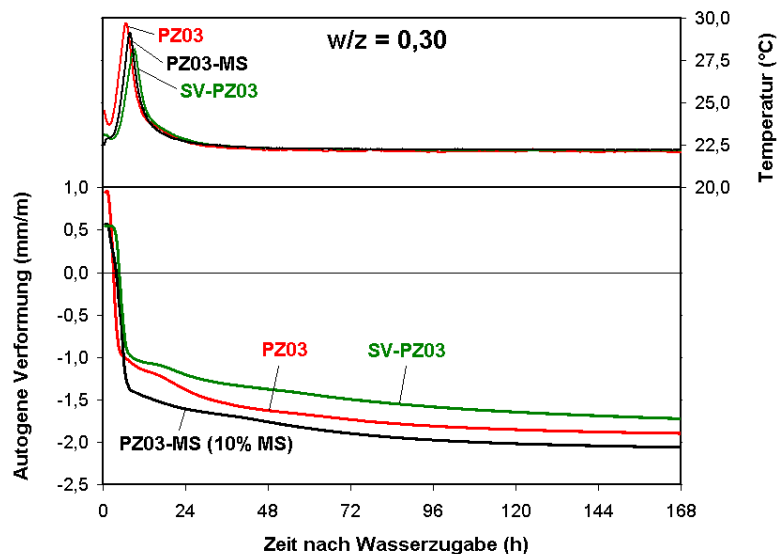


Bild 5.9: Autogene Verformungen und Temperaturverläufe der HF-Mischungen

Der Verlauf der Temperaturkurven zeigt, dass das PCE auch bei der Mischung mit Mikrosilica zu einer Verzögerung der Hydratation führte, womit sich die Erstarrungsverzögerung gegenüber der Referenzmischung erklären lässt.

5.1.5.2 SV-Mischungen

Bild 5.10 zeigt die autogenen Verformungen der Mischungen mit selbstverdichtenden Eigenschaften, die nach der Erstarrung (t_0) auftraten. Alle SV-Mischungen zeigten eine große Anfangsverformung ähnlich wie die HF-Mischungen. Diese war bei der Mischung SV-L2 mit Kalksteinmehl besonders stark, bei der Mischung SV-FA mit SFA am schwächsten ausgeprägt. Möglicherweise führten die niedrigen Wasser-Feststoff-Verhältnisse der SV-Mischungen (Tabelle 4.3) während der Hydratationsbeschleunigung zu einer raschen Selbstaustrocknung, auch wenn nur eine geringe Menge an Kapillarwasser verbraucht wurde. Den kapillaren Zugspannungen stand in diesem frühen Stadium nur eine geringe Steifigkeit des Festkörpers entgegen.

Beim Erreichen des jeweiligen Temperaturmaximums gingen die Verformungskurven in einen flacheren Verlauf über. Bei den Mischungen SV-FA und SV-L1 wurde im Zeitraum zwischen 24 und 48 Stunden nach Wasserzugabe praktisch kein Schwinden beobachtet. Die Mischung SV-L2 zeigte zwischen 24 und 60 Stunden nach Wasserzugabe sogar ein leichtes Quellen.

Die Mechanismen, die das autogene Quellen verursachen, sind noch nicht im Detail geklärt. Vermutet wird ein innerer Druck, der durch das behinderte Wachstum der Reaktionsprodukte verursacht wird [12] (Abs. 3.3.6). Da sowohl das autogene Schwinden als auch das autogene Quellen eine Folge der Hydratation sind, ist zu vermuten, dass die dafür verantwortlichen Mechanismen stets gleichzeitig auftreten und sich überlagern, wobei das Schwinden mit zunehmender Austrocknung in den Vordergrund rückt [9].

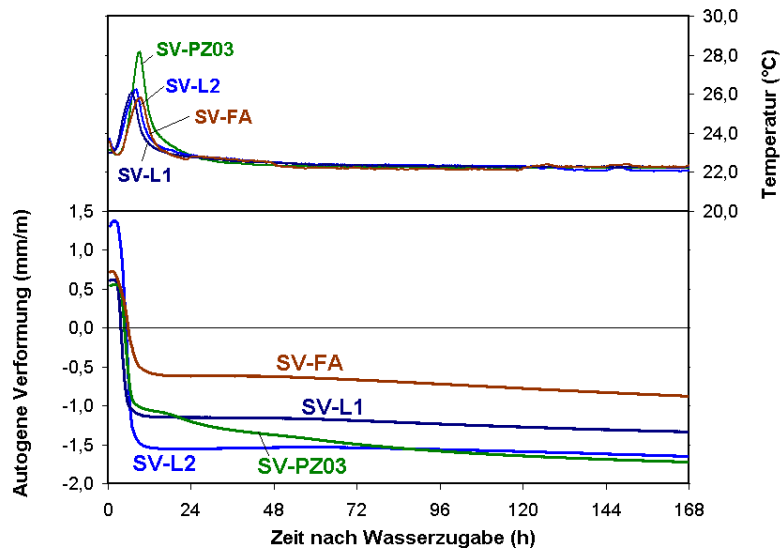


Bild 5.10: Autogene Verformungen und Temperaturverläufe der SV-Mischungen

Bei den SV-Mischungen in Bild 5.10 war demnach die Selbst austrocknung zu späteren Zeitpunkten vermutlich schwächer ausgeprägt, so dass temporär kein Schwinden bzw. leichtes Quellen nach außen in Erscheinung trat. Bei den Mischungen SV-L1 und SV-FA setzte das Schwinden nach etwa 48 Stunden, bei der Mischung SV-L2 erst nach etwa 70 Stunden wieder ein.

5.1.6 Zusammenfassung Verformungsmessung

In Voruntersuchungen wurden erhebliche Diskrepanzen zwischen der linearen und der volumetrischen Verformungsmessung festgestellt. Als Ursache mussten im Wesentlichen durch den Versuchsaufbau des volumetrischen Messverfahrens bedingte Artefakte angenommen werden, so dass für die weiteren Untersuchungen das lineare Messverfahren favorisiert wurde.

Mit dem linearen Messverfahren war es möglich, die Verformungen bereits wenige Minuten nach Herstellung der Bindemittelleime aufzuzeichnen. Die Messergebnisse enthielten somit nicht nur Verformungen, die bei entsprechender Behinderung Zwangsspannungen induzieren, sondern auch plastische Verformungen, die vor der Erstarrung der Bindemittelleime auftraten. Die Unterscheidung zwischen plastischen und spannungsinduzierenden Verformungen erfolgte durch Analyse der Verformungsgeschwindigkeit. Als Zeitpunkt t_0 , ab dem Zugspannungen in der Bindemittelmatrix übertragen werden können, wurde in dieser Arbeit der Zeitpunkt der maximalen Verformungsgeschwindigkeit festgelegt. Dieser lag zum Teil deutlich später als das in Anlehnung an DIN EN 196-3 durch Nadelpenetration (Vicat) ermittelte Erstarrungsende.

Die Ergebnisse bestätigten den bekannten Zusammenhang zwischen w/b-Wert und autogenem Schwinden, wonach das autogene Schwinden mit sinkendem w/b-Wert zunimmt. Bei den hier untersuchten Bindemittelleimen mit niedrigem w/b-Wert erfolgte der größte Teil des autogenen Schwindens innerhalb der ersten Stunden (etwa bis zum Erreichen der maximalen Probekörpertemperaturen), was die Notwendigkeit einer möglichst frühzeitig beginnenden Verformungsmessung unterstreicht.

Sowohl die Zugabe des Schwindreduzierers (SR) als auch des Fließmittels (PCE) führte zu einer Verringerung des plastischen und des spannungsinduzierenden autogenen Schwindens, wobei der Einfluss des PCE auf das spannungsinduzierende Schwinden schwächer ausgeprägt war. Die Zugabe des SR führte wie bei der Mischung mit $w/z = 0,40$ zu einer deutlich reduzierten Anfangsverformung und zu einer zeitweisen Längenzunahme. Danach zeigte die SR-Mischung eine geringere Schwindrate.

Der Einfluss des PCE auf das plastische Schwinden zeigte sich auch bei Zugabe der Mikrosilica, die im weiteren Verlauf jedoch zu einer Erhöhung des spannungsinduzierenden Schwindens führte. Dabei hatte aber vermutlich auch der bei der mikrosilicahaltigen Mischung verringerte w/b -Wert einen Einfluss.

Auch die SV-Mischungen mit Zusatzstoff, die zwar über relativ hohe w/z -Werte, aber wegen der hohen Zusatzstoffgehalte wie die HF-Mischungen über niedrige w/b -Werte verfügten, zeigten ein großes Anfangsschwinden, das bei der Mischung mit dem Kalksteinmehl L2 am stärksten und bei der Mischung mit der SFA am schwächsten ausgeprägt war. Im Unterschied zu den HF-Mischungen wurde bei den SV-Mischungen jedoch ab einem Alter von 24 Stunden nach Wasserzugabe zeitweise praktisch kein Schwinden bzw. ein leichtes Quellen beobachtet. Da sowohl das autogene Schwinden als auch das autogene Quellen eine Folge der Hydratation sind, ist zu vermuten, dass die dafür verantwortlichen Mechanismen stets gleichzeitig auftreten und sich überlagern, wobei das Schwinden mit zunehmender Austrocknung in den Vordergrund rückt.

5.2 Hydratation

Da die autogenen Verformungen eine direkte Folge der Hydratation des Zements und der reaktiven Zusatzstoffe sind, musste der Hydratationsfortschritt quantifiziert werden, um das beobachtete Verformungsverhalten der verschiedenen Bindemittelmischungen beurteilen und vergleichen zu können. Neben dem Einfluss des w/z -Wertes galt es, den Einfluss der verwendeten Zusatzstoffe und Zusatzmittel auf die Zementhydratation zu untersuchen. Insbesondere musste geklärt werden, in welchem Umfang die Reaktionen der mineralischen Zusatzstoffe zum Tragen kommen und ob diese Reaktionen einen Einfluss auf die autogenen Verformungen haben können. Ausschlaggebend dafür ist die Selbst austrocknung, d.h. die Menge des Wassers, die durch den Zement und ggf. durch die Zusatzstoffe gebunden wird. Mit thermoanalytischen Verfahren wurden deshalb systematische Untersuchungen an Zementleimen mit verschiedenen w/z -Werten sowie unterschiedlichen Zusatzstoff- und Zusatzmittelgehalten durchgeführt.

Diese systematischen Untersuchungen ermöglichten anschließend eine Analyse und Beurteilung der Hydratationsreaktionen bei den HF- und SV-Mischungen, bei denen sich die verschiedenen Einflüsse aus variierendem w/z -Wert sowie aus unterschiedlichen Zusatzstoff- und Zusatzmittelgehalten überlagerten.

Die Untersuchungen erfolgten zum einen durch die kontinuierliche Aufzeichnung der freigesetzten Hydratationswärme mit dem isothermen Wärmeflusskalorimeter. Zum anderen wurden thermogravimetrische Analysen insbesondere zur Untersuchung der puzzolanischen Reaktionen an eigens dafür hergestellten Proben durchgeführt (Abs. 4.3.3). Zusätzlich wurde an Bruchstücken aus den Festigkeitsuntersuchungen und der Probekörper für die Bestimmung des E-Moduls (Abs. 4.3.5) der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bestimmt.

Ein wichtiger Parameter bei der Beurteilung autogener Verformungen ist der Hydratationsgrad. Er bildet den Reaktionsfortschritt ab und es lässt sich mit seiner Hilfe der Grad der Selbst austrocknung der Bindemittelmatrix abschätzen. Der Hydratationsgrad eines Zements kann u.a. anhand der freigesetzten Hydratationswärme oder anhand des Gehalts an chemisch gebundenem Wasser berechnet werden (Abs. 3.2.4). Während sich der Hydratationsgrad bei reinen Zementleimen relativ einfach bestimmen lässt, ist er bei Zugabe von Zusatzstoffen wesentlich von ihrer Reaktivität abhängig. Ein weiteres Ziel der Untersuchungen bestand deshalb darin, zu klären, welchen Beitrag die puzzolanischen Reaktionen der SFA und der Mikrosilica zur Wärmeentwicklung liefern und ob dabei tatsächlich kein zusätzliches Wasser verbraucht wird.

5.2.1 Einfluss des w/z- Werts

Der bei niedrigen w/z-Werten bereits früh entstehende Wassermangel hemmt die Hydratation. In Bild 5.11 links wird dies anhand des bei der Hydratation chemisch gebundenen (bei 105 °C nicht verdampfbar) Wassers verdeutlicht. Bei niedrigerem w/z-Wert erfolgte ein früherer Übergang in einen flacheren Kurvenverlauf und der Gehalt an nicht verdampfbar Wasser war geringer. Analog dazu verhielt sich die mit dem isothermen Wärmeflusskalorimeter gemessene Hydratationswärme (Bild 5.11 rechts).

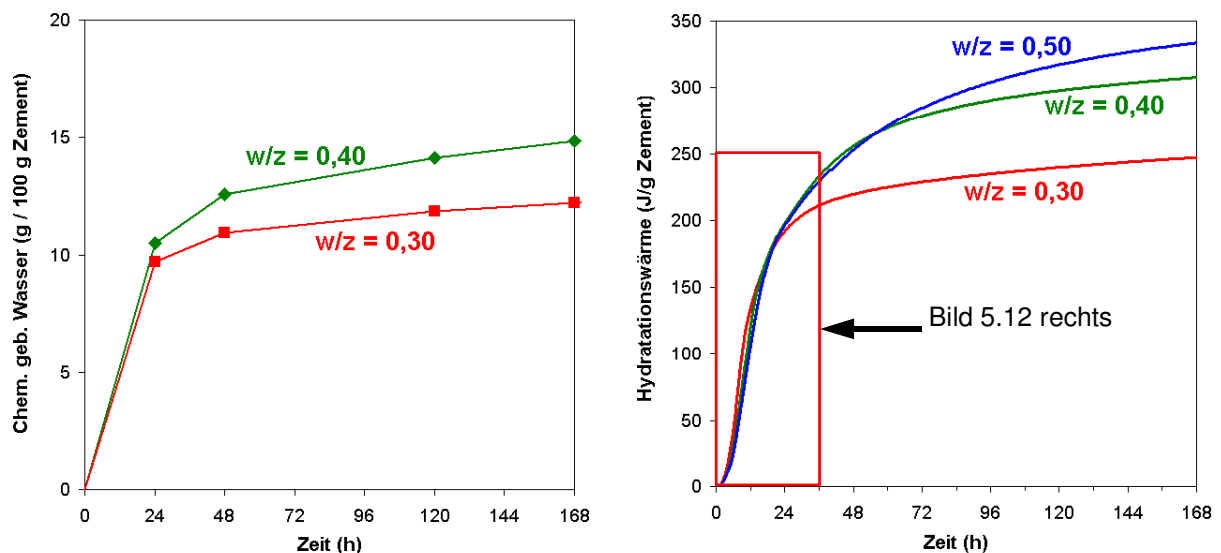


Bild 5.11: Mittels Glühverlust bestimmter Gehalt an chemisch gebundenem (nicht verdampfbar) Wasser (links) und mit isothermer Wärmeflusskalorimetrie gemessene Hydratationswärme (rechts) von Zementleimen mit unterschiedlichen w/z-Werten

Gleichzeitig führte die Verringerung des w/z-Werts zu einer Beschleunigung der Hydratationsreaktionen in den ersten Stunden nach der Wasserzugabe. In Bild 5.12 ist auf der linken Seite die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung (Wärmefreisetzungsrate) dargestellt.

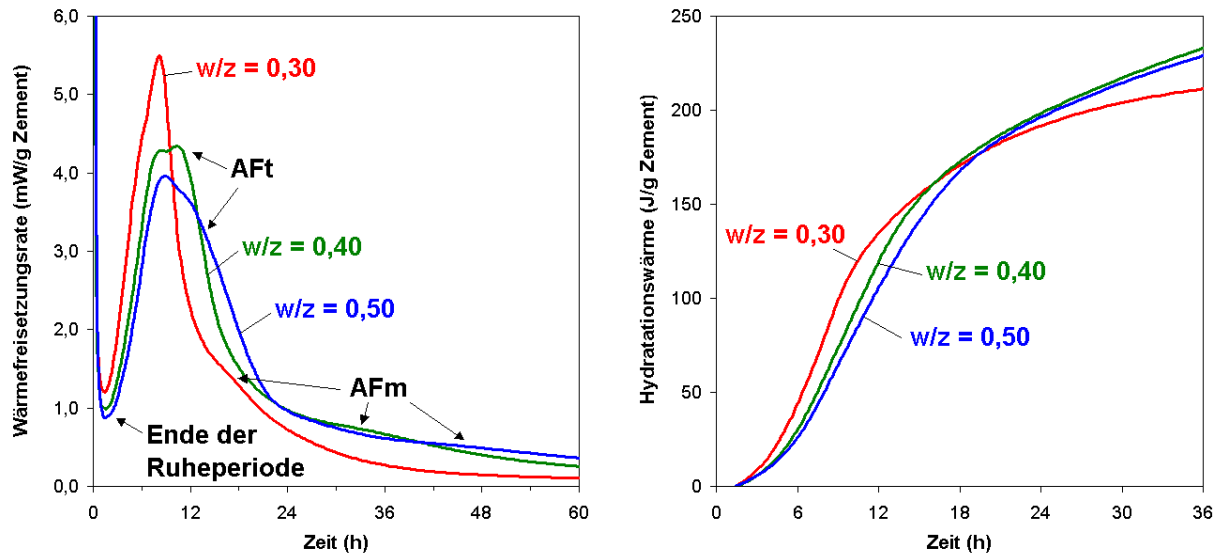


Bild 5.12: Wärmefreisetzungsrate (links) und insgesamt freigesetzte Hydrationswärme (rechts) der Zementleime mit unterschiedlichen w/z -Werten in der frühen Phase der Hydratation

Die Hydratationsbeschleunigung äußerte sich in einem früheren Ende der Ruheperiode (Minimum nach Anfangsreaktion) und in einem früher einsetzenden Übergang in die Retardationsperiode (Hydrationspeak nach Ruheperiode), wobei höhere Wärmefreisetzungsraten errichtet wurden. Der Abfall der Wärmefreisetzungsrate nach dem Hydrationspeak war mit abnehmendem w/z -Wert stärker ausgeprägt, wodurch die Hydrationspeaks mit abnehmendem w/z -Wert insgesamt höher und schmäler wurden.

Zwei weitere Merkmale der Kurven belegen die Hydratationsbeschleunigung der Aluminatphasen bei Verringerung des w/z -Werts. Bei $w/z = 0,4$ erscheint beim Übergang in die Retardationsperiode ein ausgeprägter zweiter Peak, der nach TAYLOR [141] mit der Neubildung von Trisulfat (Ettringit bzw. AFt) zusammenhängt (Abs. 3.2.1). Mit zunehmendem w/z -Wert ist er schwächer ausgeprägt und erscheint als Schulter in der Retardationsperiode. Bei abnehmendem w/z -Wert verläuft die Neubildung des Trisulfats hingegen so schnell, dass der bei $w/z = 0,40$ noch deutlich erkennbare Doppelpeak bei $w/z = 0,30$ als einzelner Peak erscheint.

Die Umwandlung des Trisulfats zu Monosulfat (AFm) ist in den Kurven der Wärmefreisetzungsrate als Schulter beim Übergang in die Finalperiode zu erkennen. Mit sinkendem w/z -Wert trat diese deutlich früher ein, was ein Indiz für den schnelleren Verbrauch des Sulfatträgers und somit ebenfalls für die schnellere Reaktion der Aluminatphasen ist.

Bild 5.12 zeigt auf der rechten Seite die während der ersten 36 Stunden insgesamt freigesetzte Hydrationswärme. Unter der Voraussetzung, dass die freigesetzte Hydrationswärme proportional zum Gehalt an chemisch gebundenem Wasser und somit zum Verbrauch an freiem Kapillarwasser ist, bedeutet die mit abnehmendem w/z -Wert zusammenhängende frühe Hydratationsbeschleunigung, dass bei niedrigen w/z -Werten insbesondere in den ersten Stunden nach der Wasserzugabe eine stärkere Selbst austrocknung zu erwarten ist. D.h., dass die kapillaren Zugspannungen in den ersten Stunden nicht nur durch

die bei niedrigen w/z-Werten feinere Porosität (Abs. 3.3.4), sondern auch durch die beschleunigte Hydratation stärker zunehmen.

Der Einfluss eines abnehmendem w/z-Werts auf die Hydratation lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Beschleunigung der Zementhydratation in den ersten Stunden nach Wasserzugabe. Dies bezieht sich nicht nur auf die Reaktion des C_3S sondern auch auf die Aluminatphasen. Dadurch bedingt ist eine stärkere Selbstaustrocknung in der mittleren Hydratationsstufe.
- Beschleunigung der Umwandlung des Trisulfats zu Monosulfat.
- Früheres Abklingen der Reaktionen und nachfolgende Hemmung der Zementhydratation durch entstehenden Wassermangel.

5.2.2 Einfluss der organischen Zusatzmittel

Die Zugabe beider Zusatzmittel war mit einer Erstarrungsverzögerung verbunden (Abs. 5.1.2). Bild 5.13 zeigt auf der linken Seite, dass dafür die Verzögerung der Hydratationsbeschleunigung durch die Zusatzmittel verantwortlich war. Der Beginn der Hydratationsbeschleunigung trat bei den Mischungen mit Zusatzmittel etwa zum gleichen Zeitpunkt auf. Während das PCE im Vergleich zur Referenzmischung nur einen geringen Einfluss auf die Höhe der Wärmefreisetzungsrate hatte, war diese bei der Mischung mit dem SR deutlich reduziert. Demzufolge war die Verringerung der insgesamt freigesetzten Hydratationswärme gegenüber der Referenzmischung bei der Mischung mit dem SR in den ersten 36 Stunden stärker als bei der PCE-Mischung.

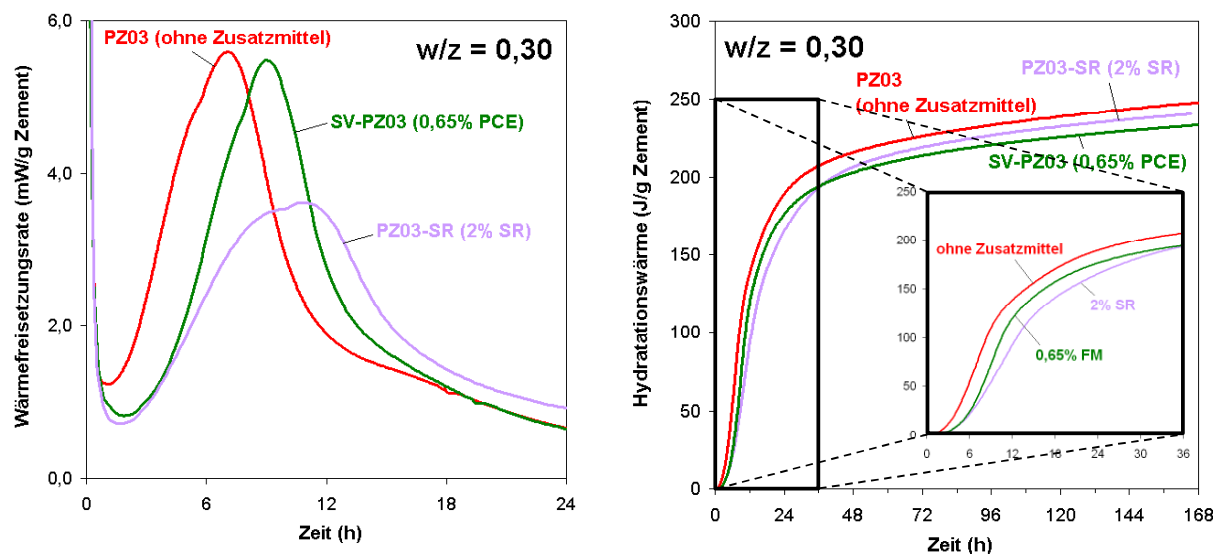


Bild 5.13: Einfluss der Zusatzmittel auf die Hydratation

Von Fließmitteln ist bekannt, dass sie bei höheren Dosierungen verzögernd auf die Zementhydratation bzw. die Erstarrung von Zementleim wirken können. Durch die Anlagerung der Fließmittelmoleküle an den Oberflächen der Zementpartikel werden diese gegen Wasser abgeschirmt [39]. Über den Einfluss der Schwindreduzierer finden sich in der Literatur widersprüchliche Aussagen [17], [40]. Um den Einfluss der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zusatzmittel auf die Zementhydratation näher zu beleuchten, wurden Zementleime mit ver-

schiedenen Zusatzmittelgehalten kalorimetrisch untersucht. Die direkte Vergleichbarkeit der beiden Zusatzmittel wird jedoch dadurch erschwert, dass das PCE als wässrige Suspension (Feststoffgehalt 34 M.-%), der SR aber als reiner Wirkstoff vorlag. Zudem war die Zugabemenge des PCE durch seine starke Verflüssigungswirkung beschränkt. So führten Zugabemengen im Bereich der höchstzulässigen Dosierung bei $w/z = 0,4$ beispielsweise zu starken Sedimentationserscheinungen. Die vom Hersteller empfohlene Zugabemenge des SR lag dagegen zwischen 0,2 und 5,0 M.-% bezogen auf den Zement. Zugabemengen im Bereich der Höchstdosierung hatten dabei nur einen geringen Einfluss auf die Konsistenz der Zementleime.

Bild 5.14 zeigt den Einfluss des PCE auf die ersten 24 Stunden der Zementhydratation. Dargestellt sind die gemessenen Freisetzungsraten der Hydrationswärme von Zementleimen mit $w/z = 0,3$ (links) und $w/z = 0,4$ (rechts). Mit zunehmendem PCE-Gehalt (bezogen auf Zement) war bei beiden w/z -Werten eine zunehmende Hydrationsverzögerung festzustellen. Diese äußerte sich in einer Verlängerung der Ruheperioden und einer Verschiebung der Hydrationspeaks zu späteren Zeitpunkten. Bei Berücksichtigung des im PCE enthaltenen Wassers wurde der effektive w/z -Wert bei zunehmendem PCE-Gehalt geringfügig erhöht, was jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hatte.

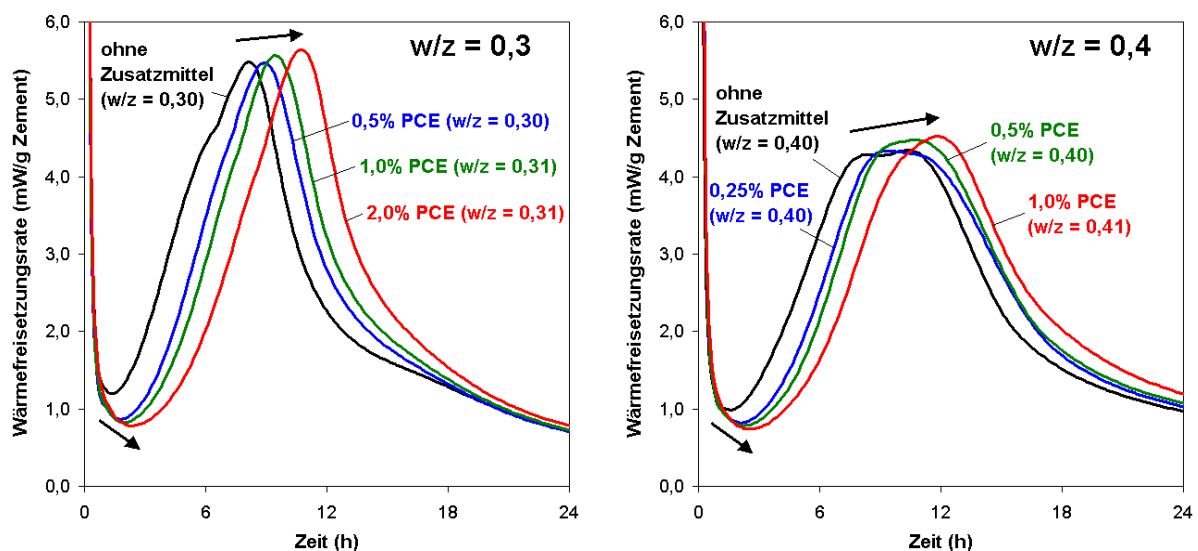


Bild 5.14: Einfluss des PCE-Gehalts auf die Freisetzungsrates der Hydrationswärme

Auch bei Zugabe des SR war mit steigender Zugabemenge eine Zunahme der Hydrationsverzögerung festzustellen. Die Maxima der Wärmefreisetzungsraten wurden jedoch kleiner, wobei sich die Hydrationspeaks im Vergleich zu den PCE-Mischungen verbreiterten (Bild 5.15).

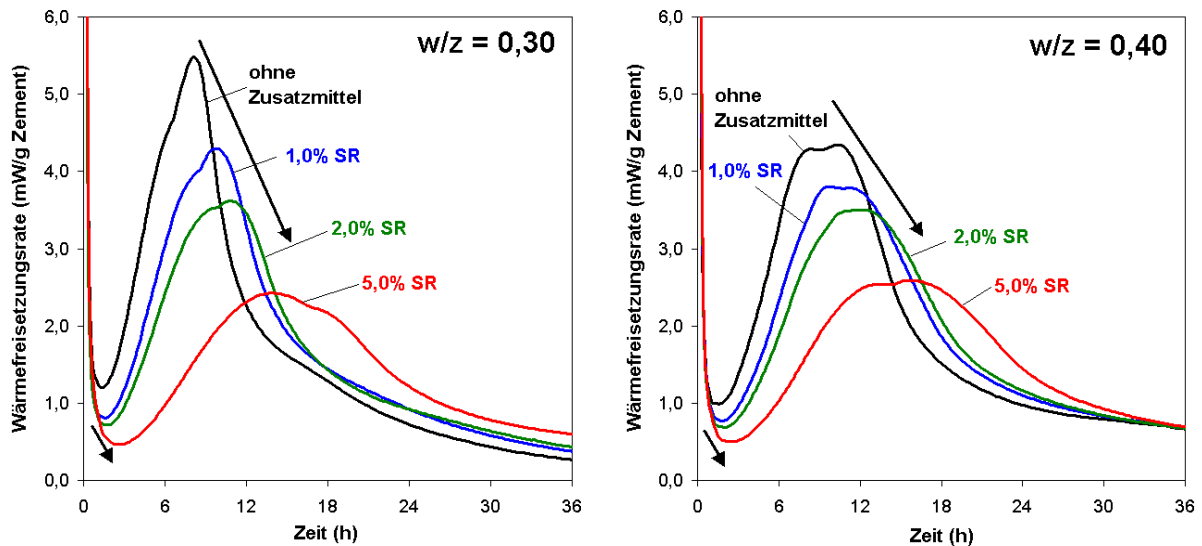


Bild 5.15: Einfluss des SR-Gehalts auf die Freisetzungsrates der Hydratationswärme

Dies wird deutlich an den Zeitspannen Δt , die zwischen dem Minimum der Wärmefreisetzungsrate nach der Anfangsreaktion (Ende der Ruheperiode und Beginn der Hydratationsbeschleunigung) und dem Maximum der Wärmefreisetzungsrate lagen (Tabelle 5.2). Die Zugabe beider Zusatzmittel führte mit steigendem Gehalt zu einer Zunahme von Δt .

Tabelle 5.2: Zeitpunkte des Minimums (t_{\min}) nach der Anfangsreaktion und des Maximums (t_{\max}) der Wärmefreisetzungsrate

w/z = 0,3				w/z = 0,4			
Zusatzmittel ¹⁾	t_{\min} h	t_{\max} h	Δt h	Zusatzmittel ¹⁾	t_{\min} h	t_{\max} h	Δt h
-	1,4	8,2	6,8	-	1,6	9,4*	7,8
PCE 0,25 (0,09) %	1,7	8,8	7,1	PCE 0,1 (0,03) %	1,8	9,9*	8,1
PCE 0,5 (0,17) %	1,8	8,9	7,1	PCE 0,25 (0,09) %	2,1	10,1*	7,9
PCE 1,0 (0,34) %	1,9	9,4	7,5	PCE 0,5 (0,17) %	2,2	10,9	8,7
PCE 2,0 (0,68) %	2,4	10,7	8,3	PCE 1,0 (0,34) %	2,6	11,9	9,3
SR 0,2 %	1,3	8,0	6,7	SR 0,2 %	1,6	9,7*	8,1
SR 1,0 %	1,6	9,8	8,2	SR 1,0 %	1,9	10,6*	8,7
SR 2,0 %	1,8	10,9	9,1	SR 2,0 %	1,9	12,3	10,4
SR 5,0 %	2,6	14,0	11,4	SR 5,0 %	2,5	14,7*	12,2

¹⁾ Zusatzmittelart und -gehalt bezogen auf den Zement. Bei dem PCE einschließlich des Wassergehalts. Die Zahlen in Klammern geben den Feststoffgehalt des PCE bezogen auf den Zement wieder.

* Bei einigen Mischungen mit w/z = 0,4 bildeten sich mehr oder weniger stark ausgeprägte Doppelpeaks aus. Bei diesen Mischungen wurde t_{\max} als Mittelwert der Zeitpunkte der beiden Peaks angegeben.

Die hydrationsverzögernde Wirkung des PCE beschränkte sich jedoch unabhängig von der Zugabemenge im Wesentlichen auf die Frühphase der Hydratation. Bild 5.16 und Bild 5.17 zeigen auf der linken Seite, dass bereits nach 1 Tag der Einfluss des PCE auf die Zementhydratation sowohl bei $w/z = 0,3$ als auch bei $w/z = 0,4$ vernachlässigbar war. Auf der rechten Seite ist zu erkennen, dass die Zugabe des SR hingegen ab einem Gehalt von 1 M.-% zu einer im Vergleich zur Referenzmischung verringerten Hydrationswärmemenge führte. Ausgenommen die Mischung mit der Höchstdosierung von 5,0 M.-% SR bezogen auf den Zement, nahm dieser Einfluss jedoch mit zunehmendem Alter ab.

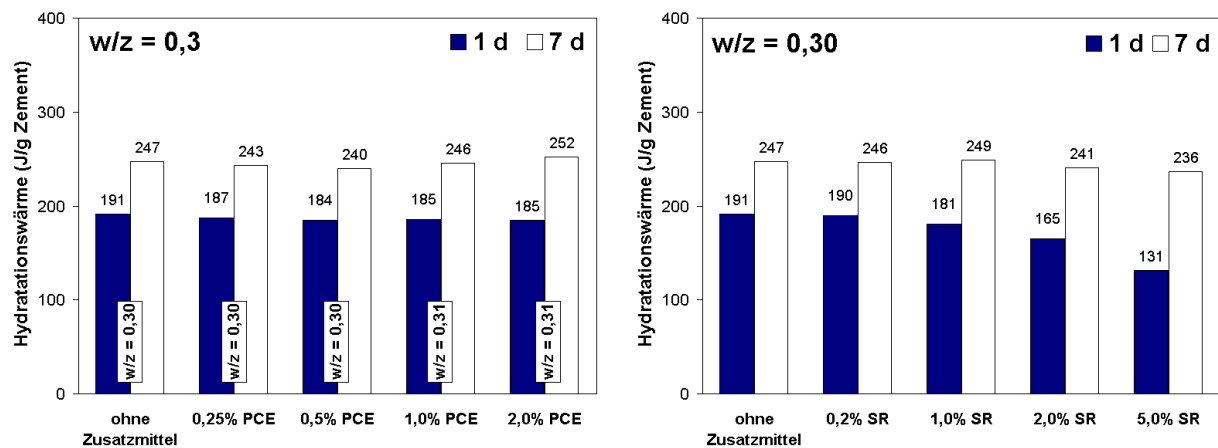


Bild 5.16: Einfluss der Zusatzmittelkonzentration auf die Hydrationswärme der Zementleime mit $w/z = 0,3$ nach 1 und 7 Tagen

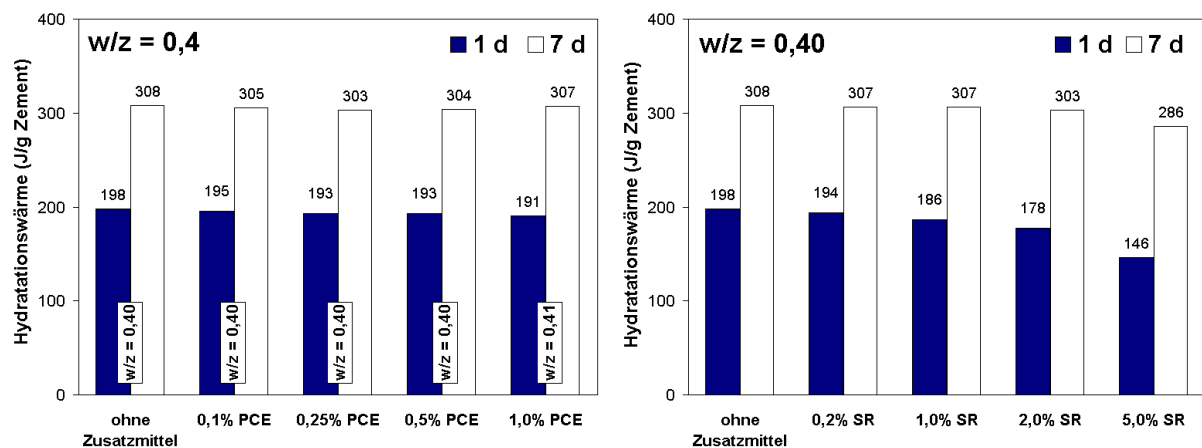


Bild 5.17: Einfluss der Zusatzmittelkonzentration auf die Hydrationswärme der Zementleime mit $w/z = 0,4$ (unten) nach 1 und 7 Tagen

Anhand der vorliegenden Ergebnisse können folgende Aussagen über den Einfluss der organischen Zusatzmittel auf die Zementhydratation getroffen werden:

- Die Zugabe beider Zusatzmittel (PCE und SR) führte mit zunehmender Dosierung zu einer zunehmenden Hydrationsverzögerung in den ersten Stunden nach Wasserzugabe, die

als Ursache für die in Abs. 5.1.2 dargestellte Erstarrungsverzögerung angesehen werden kann.

- Bei Zugabe des SR war damit im Gegensatz zum PCE auch eine verringerte Wärmefreisetzungsrate in der mittleren Hydratationsstufe verbunden. Es ist daher davon auszugehen, dass die Zugabe des SR bereits bei relativ geringer Dosierung zu einer verringerten Selbst austrocknung in der mittleren Hydratationsstufe führte.
- Der hydrationsverzögernde Einfluss beider Zusatzmittel beschränkte sich im Wesentlichen auf die frühe und mittlere Hydratationsstufe.

5.2.3 Einfluss der mineralischen Zusatzstoffe

5.2.3.1 Kalksteinmehle

Kalksteinmehle werden im Allgemeinen als weitgehend inerte Betonzusatzstoffe angesehen, auch wenn in geringem Umfang Modifikationen der Zementhydratation bei Zugabe von calcitischen Füllern auftreten. Diese werden von *BONAVETTI ET AL.* [25] wie folgt zusammengefasst:

- Reaktion des CaCO_3 mit dem C_3A zu Calciumcarboaluminathydraten
- Einbindung von CaCO_3 in die C-S-H bzw. Bildung von Calciumcarbositicathydraten
- Beschleunigung der Trisulfatbildung und anschließende Verzögerung der Umwandlung zu Monosulfat durch Substitution eines Teils der Sulfationen durch Carbonationen.

Um den Einfluss der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kalksteinmehle L1 und L2 auf die Zementhydratation zu untersuchen, wurden Bindemittelleime mit Zugabe von 25 und 50 M.-% Kalksteinmehl bezogen auf den Zement, was einem Zementaustausch von 20 bzw. 33 M.-% entsprach, und konstantem w/b-Wert hergestellt. Wegen der unterschiedlichen Stoffdichten wurde dabei ein konstantes Wasser-Feststoff-Volumenverhältnis (V_w/V_f) zu Grunde gelegt, das sich bei der Referenzmischung mit $w/z = 0,40$ zu $V_w/V_f = 1,27$ ergab.

Die Zementhydratation wurde durch die Anwesenheit beider Kalksteinmehle beschleunigt. Signifikante Unterschiede zwischen den Kalksteinmehlen traten dabei nicht auf. Die Hydrationsbeschleunigung äußerte sich durch eine leichte Verkürzung der Ruheperiode (Bild 5.18 links). In Abs. 5.2.1 wurde gezeigt, dass die Erhöhung des w/z-Werts eine hydrationsverzögernde Wirkung hatte. Da der zunehmende Kalksteinmehlgehalt mit einer Erhöhung des effektiven w/z-Werts verbunden war, kann die beobachtete Hydrationsbeschleunigung auf die Kristallisationskeimwirkung der Kalksteinpartikel zurückgeführt werden. Andere Autoren kamen in ihren Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen (z.B. [107], [114], [122], [135]), wobei der hydrationsbeschleunigende Einfluss der Kalksteinmehle mit steigender Zugabemenge zunahm.

Durch den Verdünnungseffekt (Verringerung des Klinkeranteils am Gesamtbindemittel durch Austausch eines Teils des Zements durch die Kalksteinmehle) nahmen die auf den gesamten Feststoff bezogene Wärmefreisetzungsrate und die insgesamt freigesetzte Hydrationswärme (Bild 5.18 rechts) trotz des höheren effektiven w/z-Werts mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt ab.

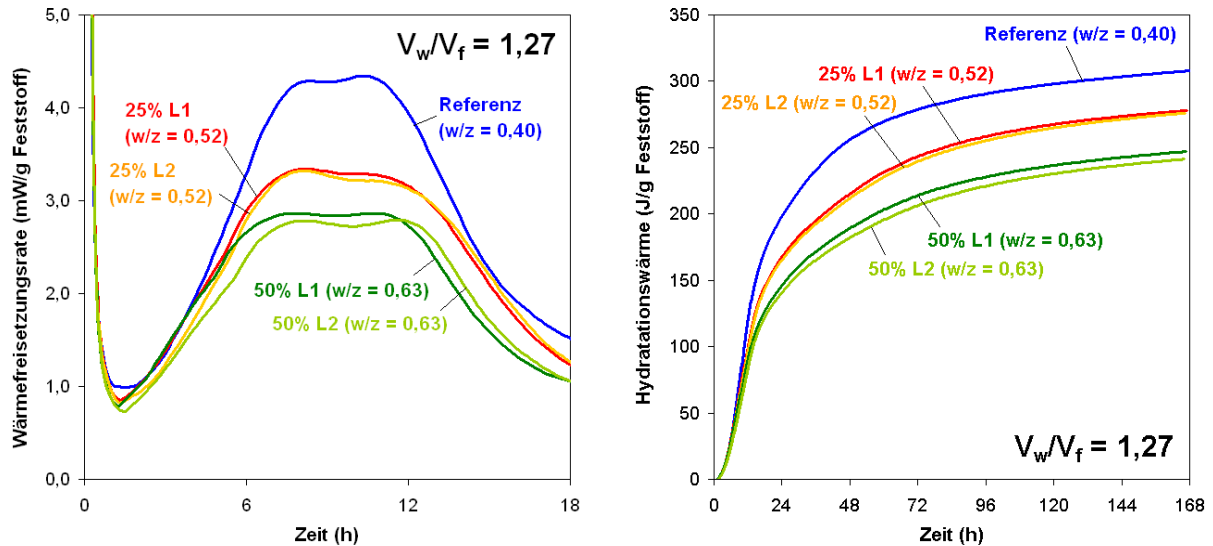


Bild 5.18: Einfluss der Kalksteinmehle auf die Wärmefreisetzungsrate (links) und die freigesetzte Hydrationswärme (rechts) bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die Hydrationswärme wurde auf den gesamten Feststoff (Zement + Kalksteinmehl) bezogen.

Um diesen Effekt zu eliminieren, wurde die Hydrationswärme der Mischungen mit dem Kalksteinmehl L1 auf den jeweiligen Zementgehalt der Proben bezogen. Die Darstellung auf der linken Seite in Bild 5.19 zeigt, dass sich die auf den Zement bezogenen Wärmefreisetzungsrate in den ersten 18 Stunden kaum unterschieden. Gerade noch erkennbar ist der gegenüber der Referenzmischung verschobene Peak beim Übergang von der Retardationsperiode in die Finalperiode, der die Umwandlung des Trisulfats in Monosulfat kennzeichnet.

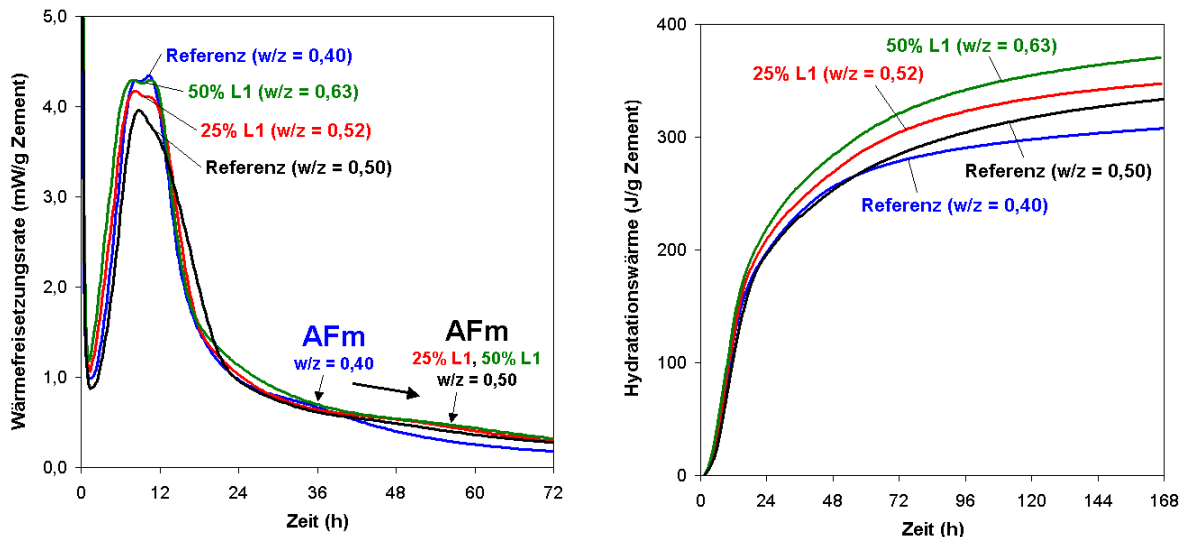


Bild 5.19: Einfluss des Kalksteinmehls L1 auf die Wärmefreisetzungsrate (links) und die insgesamt freigesetzte Hydrationswärme (rechts) bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die Hydrationswärme wurde auf den Zementgehalt bezogen.

Wegen des höheren effektiven w/z -Werts der Mischungen mit Kalksteinmehl ist zusätzlich die Hydrationswärme der reinen Zementmischung mit $w/z = 0,5$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei ihr die Trisulfatumwandlung etwa zur gleichen Zeit erfolgte wie bei den Mischungen mit Kalksteinmehl. Dies führt zu der Annahme, dass der höhere effektive w/z -Wert der Mischungen mit Kalksteinmehl die Verzögerung dieser Reaktion mitverursachte.

Auf der rechten Seite ist in Bild 5.19 zu erkennen, dass mit zunehmendem Kalksteinmehl-Gehalt im Vergleich zu den Referenzmischungen zusätzliche Wärme freigesetzt wurde. Abgesehen von der Hydrationsbeschleunigung in den ersten Stunden beruht dieser Effekt vornehmlich auf der Erhöhung des effektiven w/z -Werts, wodurch der Zement einen höheren Hydrationsgrad erreichen konnte.

Analog zur Hydrationswärme ergibt sich bei den kalksteinmehlhaltigen Mischungen im Vergleich zur Referenzmischung mit $w/z = 0,40$ ein höherer Gehalt an chemisch gebundenem Wasser wenn man die Werte auf den Zementgehalt bezieht (Bild 5.20).

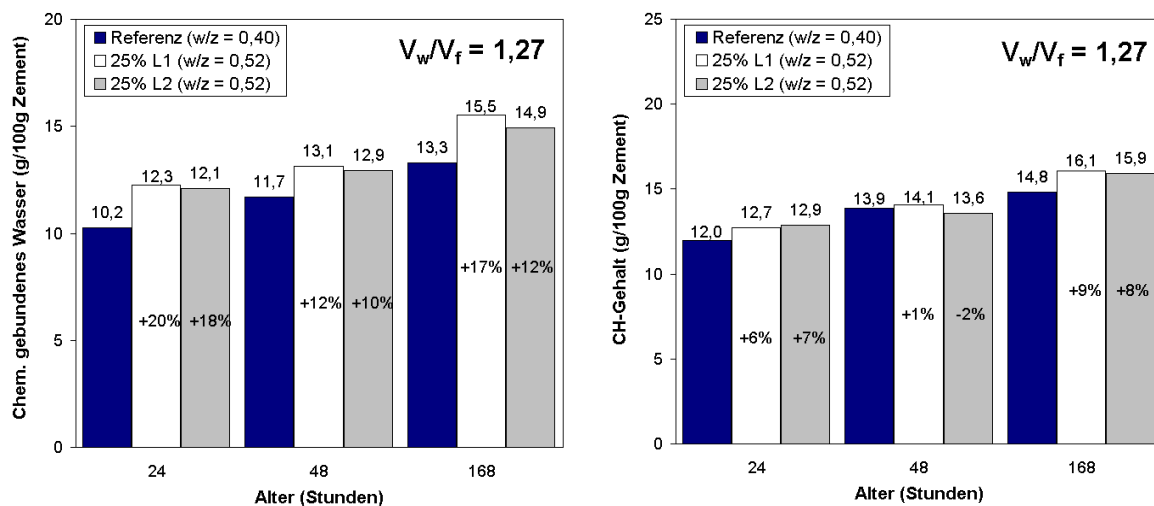


Bild 5.20: Einfluss der Kalksteinmehle auf den Gehalt an chem. gebundenem Wasser (links) und den CH-Gehalt (rechts). Die Werte wurden auf den Zementgehalt bezogen.

Bei Zugabe von 25 M.-% Kalksteinmehl wurden durch den Zement nach 24 Stunden 20 bzw. 18 % mehr Wasser gebunden als in der Referenzmischung. Bis zum Alter von 48 Stunden nahm dieser „Überschuss“ ab, während im Zeitraum zwischen 48 und 168 Stunden in den Mischungen mit Kalksteinmehl im Verhältnis zur Referenzmischung wieder mehr Wasser chemisch gebunden wurde.

Die Darstellungen der freigesetzten Hydrationswärme in Bild 5.21 geben ein differenziertes Bild der Zementhydratation. Es wird deutlich, dass die hydrationsbeschleunigende Kristallisationskeimwirkung der Kalksteinmehle auf die ersten Stunden beschränkt war, da die auf die Referenzmischung bezogene Hydrationswärme der Mischungen mit Kalksteinmehl bis zum Alter von etwa 12 Stunden abnahm. Erst danach wurde im Vergleich zur Referenzmischung wieder mehr Wärme produziert, wobei im Zeitraum zwischen 24 und 48 Stunden etwa gleichviel Wärme freigesetzt wurde. In diesem Zeitraum wurde in den Mischungen mit Kalksteinmehl vergleichsweise weniger Wasser chemisch gebunden als in der Referenzmischung. In den gleichen Zeitraum fiel bei der Referenzmischung der Peak, der der Umwand-

lung des Trisulfats zu Monosulfat zugeordnet wird. Ausgehend von den Reaktionsgleichungen in Tabelle 3.2 wird dabei zusätzliches Wasser eingebunden. Dieser Peak ist bei den Mischungen mit Kalksteinmehl zeitlich verschoben und erstreckt sich über einen längeren Zeitraum als bei der Referenzmischung. Ursache für die Verzögerung dieser Reaktion war die bereits genannte Erhöhung des effektiven w/z-Werts der kalksteinmehlhaltigen Mischungen.

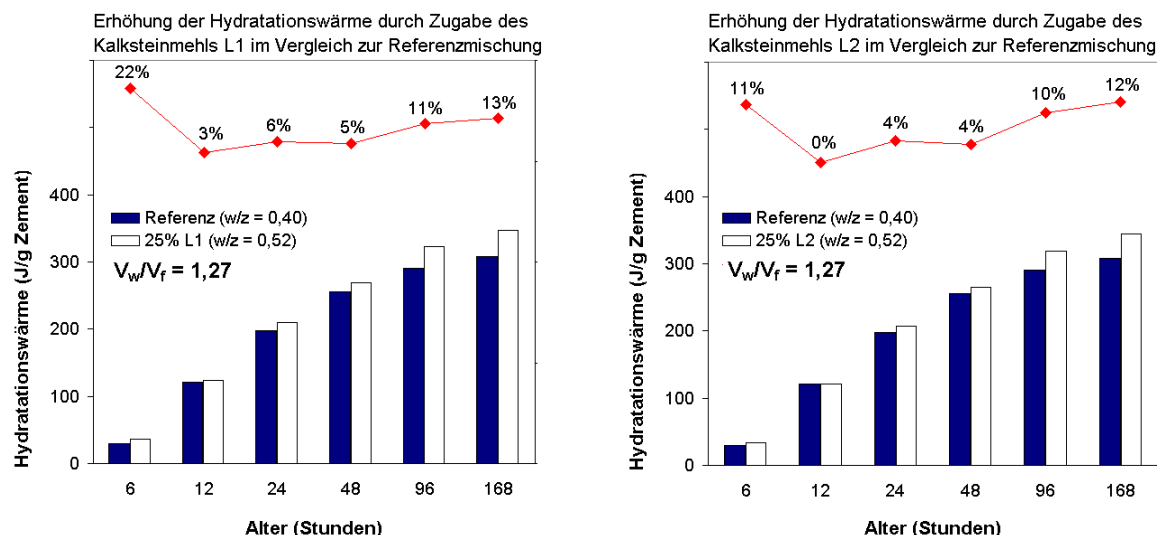


Bild 5.21: Einfluss der Kalksteinmehle auf die Hydrationswärme bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die Werte wurden auf den Zementgehalt bezogen.

Zusammenfassend kann die Wirkung der Kalksteinmehle auf die Zementhydratation wie folgt beschrieben werden:

- Aufgrund der Kristallisationskeimwirkung der Kalksteinmehle war eine mit steigendem Kalksteinmehlgehalt zunehmende Beschleunigung der ersten Hydrationsreaktionen zu beobachten.
- Diese hydrationsbeschleunigende Kristallisationskeimwirkung der Kalksteinmehle war auf die frühe und den Beginn der mittleren Hydrationsstufe beschränkt.
- Ursache für den erhöhten Zementumsatz ab der mittleren Hydrationsstufe war hauptsächlich der bei konstantem Wasser-Feststoff-Volumenverhältnis erhöhte effektive w/z-Wert der kalksteinmehlhaltigen Mischungen.
- Die verzögerte Umwandlung des Trisulfats zu Monosulfat war im Wesentlichen auf den erhöhten effektiven w/z-Wert zurückzuführen. Die von *BONAVETTI ET AL.* [25] erwähnte Substitution der Sulfationen im Trisulfat durch Carbonationen kann dabei einen zusätzlichen Einfluss gehabt haben.

5.2.3.2 Steinkohlenflugasche (SFA)

Anhand der Wärmefreisetzung konnte eine hydrationsbeschleunigende Kristallisationskeimwirkung der SFA im Gegensatz zu den Kalksteinmehlen nicht beobachtet werden. Bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis führte die Zugabe der SFA zu einer Verzögerung der Hydratation (Bild 5.22 links). Der zunehmende SFA-Gehalt war wie bei den Mischungen mit Kalk-

steinmehl mit einer deutlichen Erhöhung des effektiven w/z -Werts verbunden. Es ist daher davon auszugehen, dass dadurch der Beginn der Hydratationsbeschleunigung verzögert wurde. Eine entsprechende Beobachtung machten auch *GHOSE & PRATT* [43] und *LANGAN ET AL.* [82]. *GHOSE & PRATT* [43] fanden bei Mischungen mit und ohne Flugasche eine lineare Abhängigkeit der Dauer der Ruheperiode vom effektiven w/z -Wert.

Weitere Ursachen dafür, dass augenscheinlich keine hydratationsbeschleunigende Kristallisationskeimwirkung durch die SFA vorliegt, können in den Oberflächen- bzw. granulometrischen Eigenschaften der SFA-Partikel liegen. Durch deren glatte und kugelförmige Kornform sowie durch die im Vergleich zum Zement und zu den Kalksteinmehlen größere Korngrößenverteilung ist davon auszugehen, dass für die Reaktionsprodukte insgesamt eine geringere Oberfläche als Keimsubstrat zur Verfügung stand. Aber auch die leicht löslichen Oberflächenbeläge der Flugaschepartikel können als Ursache der Hydratationsverzögerung in Betracht kommen [77]. Die darin enthaltenen Alkalisulfate haben nach *GHOSE & PRATT* [43] einen verzögernden Einfluss auf die Zementhydratation.

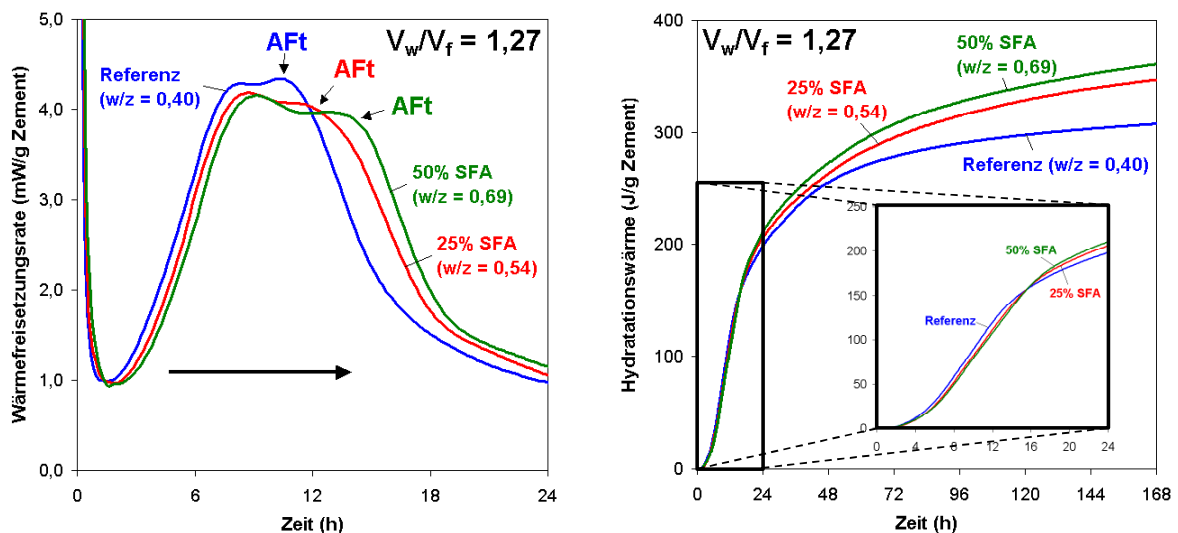


Bild 5.22: Einfluss der SFA auf die Wärmefreisetzungsrates (links) und die insgesamt freigesetzte Hydrationswärme (rechts) bei mit konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die Hydrationswärme wurde auf den Zementgehalt bezogen.

Die Darstellung der Wärmefreisetzungsrates zeigt auch, dass der mit der Neubildung des Trisulfats korrespondierende Peak mit zunehmendem SFA-Gehalt breiter wurde. Nicht dargestellt ist, dass die Umwandlung des Trisulfats in Monosulfat wie bei den Mischungen mit Kalksteinmehl deutlich verzögert wurde. Auch hier ist die verzögernde Wirkung des höheren effektiven w/z -Wert der flugaschehaltigen Mischungen anzunehmen.

Anhand der Darstellung der insgesamt freigesetzten Hydrationswärme auf der rechten Seite in Bild 5.22 ist zu erkennen, dass die flugaschehaltigen Mischungen nach etwa 16 Stunden im Vergleich zur Referenzmischung zusätzliche Wärme entwickelten. Die zusätzlich freigesetzte Wärme war umso größer, je höher der SFA-Gehalt war. Analog zu den Mischungen mit Kalksteinmehl ist auch hier davon auszugehen, dass die maßgebliche Ursache die bereits genannte Erhöhung des effektiven w/z -Werts war. Nach *SCHIEBL & MENG* [129] kann

jedoch auch die beginnende puzzolanische Reaktion der SFA eventuell einen Beitrag zur Wärmeentwicklung leisten.

Wegen des erhöhten effektiven w/z -Werts wurde in den flugaschehaltigen Mischungen wie in den Mischungen mit Kalksteinmehl bezogen auf den Zementgehalt erwartungsgemäß mehr Wasser chemisch gebunden als in der Referenzmischung. Bei dem in Bild 5.23 dargestellten Beispiel erfolgte eine Zugabe von 25 M.-% SFA bezogen auf den Zement, was einem Austausch von 20 M.-% Zement durch die SFA entsprach. Im Verhältnis zur Referenzmischung war der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser nach 24 Stunden um 11 %, nach 48 Stunden um 8 % erhöht.

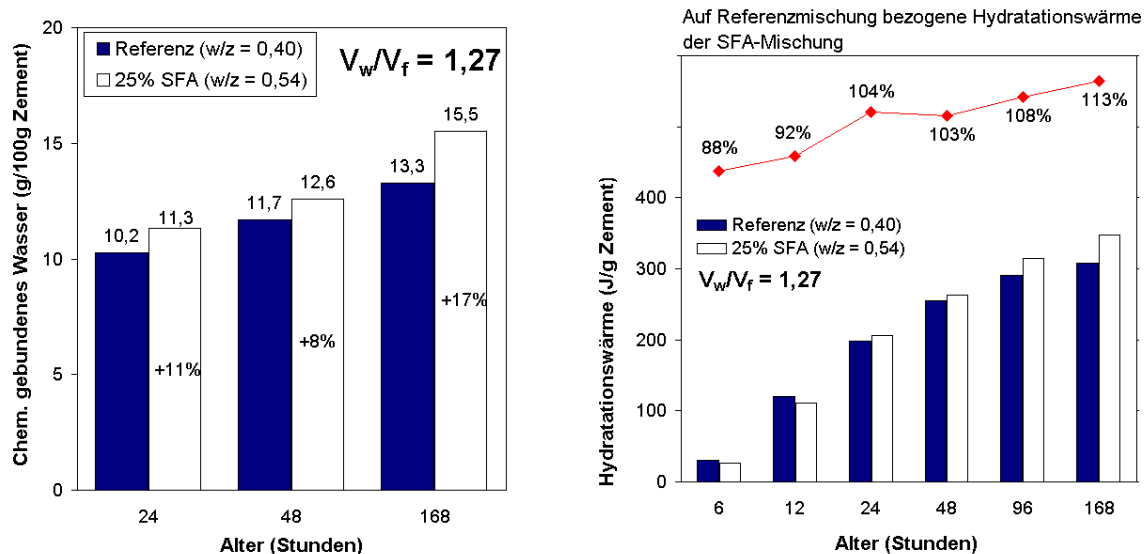


Bild 5.23: Einfluss der SFA (25 M.-% bez. auf Zement) auf den Gehalt an nicht verdampfbarem Wasser (links) und die Hydratationswärme (rechts) bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die Werte wurden auf den Zementgehalt bezogen.

Dem Einfluss auf den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser entsprechend war der Einfluss der SFA-Zugabe auf die freigesetzte Hydratationswärme. In Bild 5.23 ist auf der rechten Seite über den freigesetzten Hydratationswärmen der Mischung mit SFA und der Referenzmischung die auf die Referenzmischung bezogene Hydratationswärme der SFA-Mischung dargestellt. Bereits in Bild 5.22 wurde gezeigt, dass die Zugabe der SFA zunächst mit einer leichten Hydratationsverzögerung verbunden war und dass nach etwa 16 Stunden zusätzliche Hydratationswärme freigesetzt wurde. Die auf die Referenzmischung bezogene Hydratationswärme der SFA-Mischung nahm deshalb bis zum Alter von 168 Stunden mehr oder weniger kontinuierlich zu. Lediglich im Zeitraum zwischen 24 und 48 Stunden wurde im Vergleich zur Referenzmischung eine etwa gleich große Wärmemenge freigesetzt, was damit korrespondierte, dass in diesem Zeitraum in der flugaschehaltigen Mischung im Verhältnis zur Referenzmischung etwas weniger Wasser chemisch gebunden wurde. Der gleiche Sachverhalt wurde bereits bei den Mischungen mit Kalksteinmehl beobachtet und kann auch hier mit der verzögerten Umwandlung des Trisulfats zu Monosulfat erklärt werden.

Eine Reihe von Autoren (z.B. *FRAAY* [42], *SYBERTZ* [140], *HÄRDTL* [49]) gingen aufgrund ihrer Untersuchungsergebnisse davon aus, dass eine signifikante puzzolanische Reaktion der

Flugasche erst nach etwa 1 bis 3 Tagen beginnt. Aufgrund des im Vergleich zur Referenzmischung erhöhten Gehalts an chemisch gebundenem Wasser müsste bei der flugaschehaltigen Mischung deshalb auch ein höherer auf den Zement bezogener CH-Gehalt auftreten. Bild 5.24 zeigt jedoch, dass der CH-Gehalt der flugaschehaltigen Mischung in den ersten 48 Stunden gegenüber der Referenzmischung nicht signifikant erhöht war, was nach SCHIEBL & MENG [129] ein Hinweis auf einen Verbrauch von CH durch eine frühe puzzolanische Reaktion der SFA ist. Für eine frühe puzzolanische Reaktion sprechen auch Untersuchungen von HÜTTL [58], der durch ^{29}Si -Isotopenversuche direkt nachweisen konnte, dass die puzzolanische Reaktion einer Flugasche in geringem Umfang bereits nach etwa 12 Stunden einsetzte.

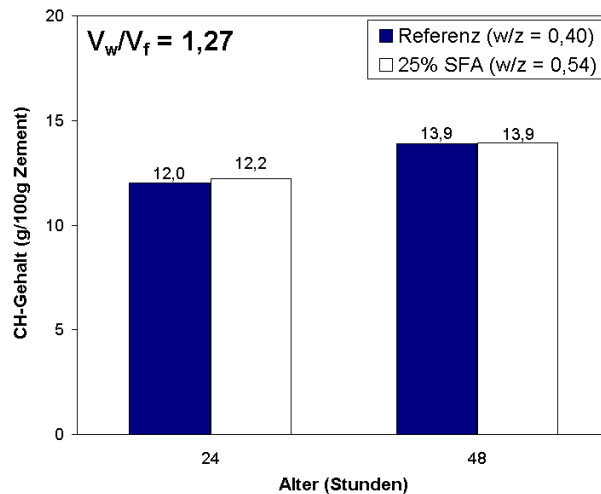


Bild 5.24: Einfluss der SFA (25 M.-% bez. auf Zement) auf den CH-Gehalt bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die dargestellten Werte sind auf den Zementgehalt bezogen.

Der Einfluss der SFA auf die Zementhydratation lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Eine hydratationsbeschleunigende Kristallisationskeimwirkung durch die SFA-Partikel konnte anhand der Wärmefreisetzung nicht beobachtet werden. Ein steigender SFA-Gehalt führte zu einer zunehmenden Verzögerung der ersten Hydratationsreaktionen. Ursache war der bei SFA-Zugabe erhöhte effektive w/z-Wert, sowie die Oberflächen- und granulometrischen Eigenschaften der SFA, aber vermutlich auch die leicht löslichen Oberflächenbeläge der SFA-Partikel.
- Die erhöhte Wärmefreisetzung und der erhöhte Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bei Zugabe der SFA ab der mittleren Hydratationsstufe ist im Wesentlichen auf den erhöhten effektiven w/z-Wert zurückzuführen.
- Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen gaben einen Hinweis auf eine frühe puzzolanische Reaktion der SFA. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese nur in geringem Umfang erfolgte und keinen signifikanten Einfluss auf die Wärmeentwicklung hatte.

5.2.3.3 Mikrosilica

Die Zugabe der Mikrosilica erfolgte in Dosierungen von 5 und 10 M.-% bezogen auf den Zement. Bild 5.25 zeigt auf der linken Seite, dass die Zugabe der Mikrosilica bei konstantem

V_w/V_f -Verhältnis zu einer Beschleunigung der frühen Hydratationsreaktionen führte. Mit zunehmendem Mikrosilicagehalt verkürzte sich die Ruheperiode und höhere Wärmefreisetzungsraten wurden während der mittleren Hydratationsstufe erreicht. Gleichzeitig war dies aber auch mit einer deutlich früher einsetzenden Retardationsperiode verbunden. Die Zugabe der Mikrosilica war bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis mit einer Zunahme des effektiven w/z -Werts verbunden. Da auf den Oberflächen der Mikrosilicapartikel eine relativ große Menge an Zugabewasser adsorptiv gebunden werden kann, ist jedoch zu vermuten, dass für die Zementhydratation nicht wesentlich mehr Wasser zur Verfügung stand. Der Anstieg der insgesamt freigesetzten Hydratationswärme bei Zugabe der Mikrosilica (Bild 5.25 rechts), ist demzufolge weniger auf einen erhöhten Zementumsatz, sondern auf einen deutlichen Beitrag der puzzolanischen Reaktion der Mikrosilica zur Wärmeentwicklung zurückzuführen.

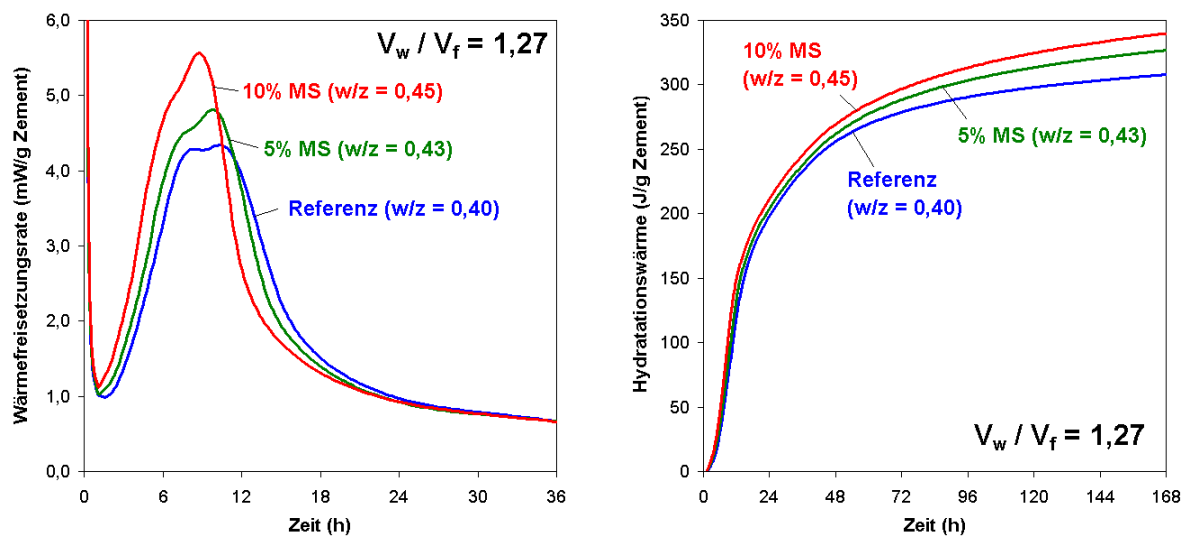


Bild 5.25: Einfluss der Mikrosilica auf die Wärmefreisetzungsrates (links) und die insgesamt freigesetzte Hydratationswärme (rechts) bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die Hydratationswärme wurde auf den Zement bezogen.

Aufgrund der hydratationsbeschleunigenden Wirkung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kalksteinmehle und der Ergebnisse anderer Autoren ([24], [48], [122], [127], [129], [155]) die auch bei nicht calcitischen Füllern eine mit steigendem Füllergehalt zunehmende Beschleunigung der Zementhydratation nachgewiesen haben, ist davon auszugehen, dass die Kristallisationskeimwirkung auch bei der Zugabe von Mikrosilica auftritt. Wegen der großen spezifischen Oberfläche der Mikrosilica ist zu vermuten, dass dieser Effekt schon bei geringeren Zugabemengen zum Tragen kommt. Zu welchem Teil die erhöhte Wärmefreisetzungsrates in den ersten Stunden der Hydratation durch eine beschleunigte Zementhydratation auf Grund der Kristallisationskeimwirkung der Mikrosilica oder durch ihre Reaktion verursacht wird, lässt sich nicht eindeutig sagen. Für einen experimentellen Nachweis ihrer Kristallisationskeimwirkung wäre die Zugabe eines inerten Vergleichsstoffes erforderlich. Bei der extrem geringen Korngröße sind inerte Eigenschaften in der stark alkalischen Porenlösung jedoch unwahrscheinlich [129].

Wegen des Verdünnungseffekts lässt sich die puzzolanische Reaktion der Mikrosilica belegen, indem das CH auf den Zementgehalt bezogen wird. Bild 5.26 zeigt auf der linken Seite,

dass die Zugabe der Mikrosilica zu einer Verringerung des CH-Gehalts führte. Die im Laufe der Zeit zunehmende Verringerung des CH-Gehalts deutet darauf hin, dass trotz der abklingenden Zementhydratation eine weiterhin kontinuierliche puzzolanische Reaktion der Mikrosilica stattfand. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in den Untersuchungen von *SCHIEBL & MENG* [129] erzielt. Diese zeigten, dass der CH-Gehalt in mikrosilicahaltigen Mischungen im Vergleich zu reinen Zementmischungen bereits nach 12 Stunden deutlich abnehmen hatte.

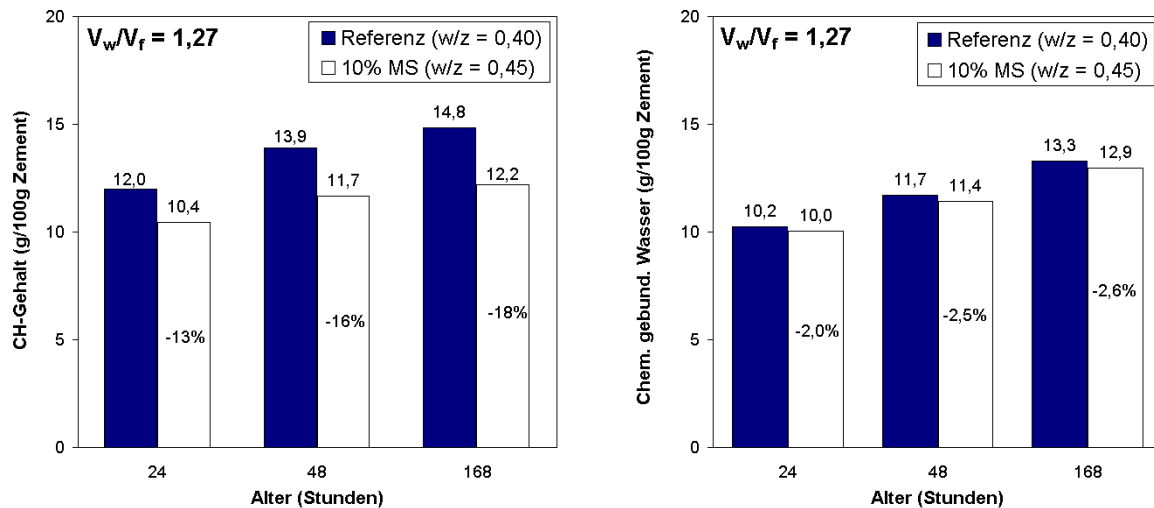


Bild 5.26: Einfluss der Mikrosilica auf den CH-Gehalt (links) und den Gehalt an chemisch geb. Wasser (rechts) bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die dargestellten Werte sind auf den Zementgehalt bezogen.

Auf der rechten Seite zeigt Bild 5.26, dass die Zugabe der Mikrosilica nur einen geringen Einfluss auf Gehalt an chemisch gebundenem Wasser hatte. Dies bestätigt die Annahme, dass durch die puzzolanische Reaktion ausschließlich das Wasser aus dem CH eingebunden wird und kein zusätzliches Wasser „verbraucht“ wird. Es ist jedoch auch zu erkennen, dass mit zunehmendem Alter im Vergleich zur Referenzmischung immer weniger Wasser chemisch gebunden wurde. *HÜTTL* [58] führte an, dass diese „Abnahme“ des chemisch gebundenen Wassers bei sehr hohen Mikrosilicagehalten auf die dichte Matrix zurückgeführt werden kann, da ein Stofftransport über die Porenlösung praktisch unterbunden wird. Auf der anderen Seite zeigten Untersuchungen von *SCHIEBL & MENG* [129], dass die bei der Reaktion der Mikrosilica mit dem CH neugebildeten C-S-H deutlich wasserärmer sind, als die C-S-H aus der Zementhydratation. Nach *HELSING-ATLASSI* [52] wird das während der puzzolanischen Reaktion gebundene Wasser des CH in einem Polymerisationsprozess zu einem späteren Zeitpunkt wieder als verdampfbares Wasser freigegeben. Der auf den Zement bezogene Gehalt an chemisch gebundenem Wasser wird demzufolge in mikrosilicahaltigem Zementstein verringert, was trotz des erhöhten w/z-Werts bei der hier untersuchten Mischung tendenziell der Fall war.

In Bezug auf die Selbstaustrocknung ist jedoch nicht nur die beschleunigende Wirkung der Mikrosilica auf die Zementhydratation von Bedeutung, sondern auch, zu welchem Zeitpunkt wie viel Wasser durch die Reaktionen der Mikrosilica gebunden wird. So zeigten z.B. Untersuchungen von *GRUTZECK ET AL.* [47], dass Mikrosilica in einer CH-Lösung sehr rasch in Lö-

sung gingen, und dass innerhalb weniger Minuten trotz des Ca^{2+} -Angebots in der Lösung zunächst ein wasserreiches und kalkarmes Silicagel gebildet wurde, welches die Mikrosilica-partikel in der Suspension bedeckte. GRUTZECK ET AL. [47] sahen in dieser Gelbildung eine mögliche Erklärung für den hohen Wasseranspruch der Mikrosilica und für die Tendenz mikrosilicahaltiger Zementleime zum frühen Ansteifen. Die Bildung des Silicagels könnte demnach auch das plastische Schwinden eines Zementleims erhöhen und - sofern die Gelbildung auch nach der Erstarrung noch nicht abgeschlossen ist - eine zusätzliche Selbstaus-trocknung des jungen Zementsteins zur Folge haben. Nach MENG & WIENS [99] ist die Bil-dung dieses Silicagels mit einer hohen Hydratationswärmeentwicklung verbunden, was ne-ben der Kristallisationskeimwirkung der Mikrosilica eine mögliche Ursache der erhöhten Wärmefreisetzungsrates in Bild 5.25 sein könnte.

Das Silicagel reagiert jedoch relativ schnell (innerhalb der ersten 24 Stunden) mit dem CH, aber auch mit kalkreicheren C-S-H aus der Zementhydratation, unter Bildung hoch polymeri-sierter und relativ wasserarmer C-S-H mit einem niedrigen C/S-Verhältnis [129], [153]. Die Entwässerung des Silicagels führt nach SCHIEBL & MENG [129] bzw. MENG & WIENS [99] zu einem Schrumpfen und wird von ihnen als eine mögliche Ursache für die frühe Mikrorissbil-dung bei Betonen mit hohen Mikrosilicagehalten genannt. Andererseits stellt die Entwässe-rung an sich kein „Schrumpfen“ im Sinne des chemischen Schwindens (Abs. 3.3.1) dar. Vielmehr wird dabei das zuvor dem Kapillarwasser entzogene Wasser wieder freigesetzt und wirkt zunächst der Selbst austrocknung entgegen. Dieses Wasser steht dann für die Hydrata-tion zur Verfügung. Erst die chemische Bindung des Wassers, d.h. das chemische Schwin-den und die daraus resultierende Selbst austrocknung, bewirken autogenes Schwinden.

Bild 5.27 zeigt den Einfluss der Mikrosilicazugabe auf die auf das gesamte Bindemittel (Ze-ment + Mikrosilica) bezogene Hydratationswärme. Über der insgesamt freigesetzten Hydra-tationswärme der einzelnen Mischungen ist zusätzlich die auf die Referenzmischung bezo-gene Hydratationswärme der Mischungen mit Mikrosilica aufgetragen.

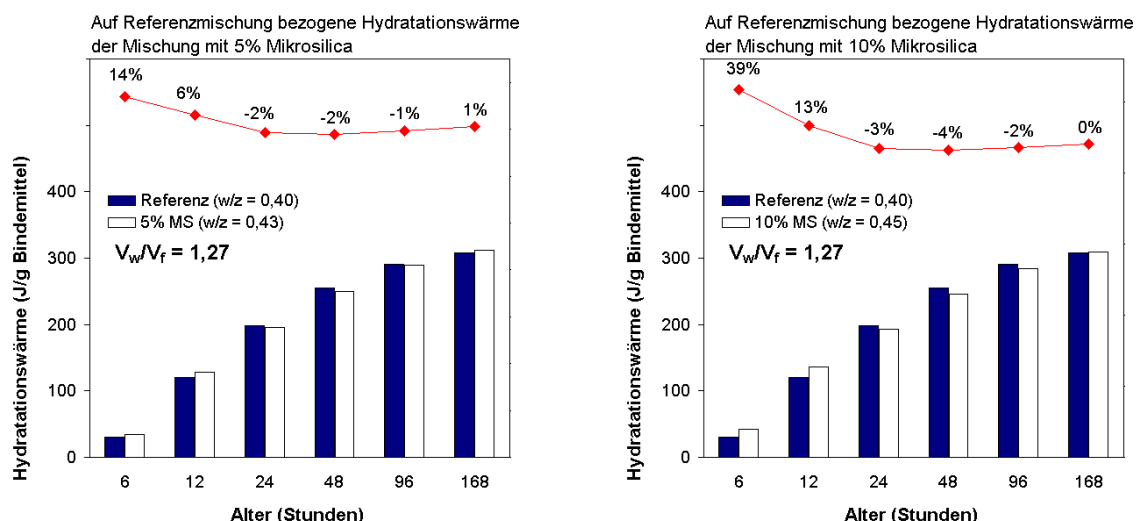


Bild 5.27: Einfluss der Mikrosilica auf die Hydratationswärme bei konstantem V_w/V_f -Verhältnis. Die Hydratationswärme wurden auf das gesamte Bindemittel (Zement + Mikrosilica) bezogen.

Diese Darstellung zeigt, dass durch die Zugabe der Mikrosilica die insgesamt freigesetzte Hydrationswärme nach 24 Stunden kaum verändert wurde. Dies bestätigt die Annahme, dass die puzzolanische Reaktion der Mikrosilica zumindest in Verbindung mit Portlandzement einen der Zementhydratation äquivalenten Beitrag zur Hydrationswärmeentwicklung liefert [129].

Der Einfluss der Mikrosilica auf die Zementhydratation lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Deutliche Beschleunigung der frühen Zementhydratation durch die Kristallisationskeimwirkung der Mikrosilicapartikel, die mit einer früher einsetzenden Retardation verbunden war.
- Möglich ist ein signifikanter Beitrag durch eine frühe Reaktion der Mikrosilica, bei der wasserreiches Silicagel unter Freisetzung einer nicht unerheblichen Wärmemenge entsteht. Die durch die schnelle Zementhydratation erhöhte Selbst austrocknung in der mittleren Hydrationsstufe würde dadurch zusätzlich verstärkt werden.
- Eine signifikante puzzolanische Reaktion der Mikrosilica und ggf. des Silicagels beginnt sehr früh. Durch die eigenen Untersuchungen wurde sie im Alter von 24 Stunden nachgewiesen.
- Trotz der abklingenden Zementhydratation in der späten Hydrationsstufe erfolgt eine kontinuierliche puzzolanische Reaktion der Mikrosilica.
- Im Unterschied zum C-S-H aus der Zementhydratation und zum früh gebildeten Silicagel wird in die puzzolanischen C-S-H ausschließlich das Wasser aus dem CH eingebunden. Zusätzliches Wasser wird nicht verbraucht.
- Bei der puzzolanischen Reaktion der Mikrosilica wird eine der Zementhydratation äquivalente Wärmemenge freigesetzt.

5.2.4 Bindemittelmatrix von HFB und SVB

Während in den vorangegangenen Abschnitten die systematische Untersuchung zum Einfluss der organischen Zusatzmittel und der mineralischen Zusatzstoffe auf die Hydratation dargestellt wurde, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen dargestellt, die an der Bindemittelmatrix der Hochfesten und Selbstverdichtenden Betone erfolgten. Sowohl bei den HF- als auch bei den SV-Mischungen wurde das Fließmittel auf PCE-Basis eingesetzt, um im Falle der HF-Mischungen eine ausreichende Verarbeitbarkeit bzw. bei den SV-Mischungen die maßgebenden rheologischen Eigenschaften zu gewährleisten. Dieser Umstand hatte zur Folge, dass sich die verschiedenen Einflüsse aus variierendem w/z-Wert sowie unterschiedlichen Zusatzstoff- und Zusatzmittelgehalten überlagerten. Die Ergebnisse können jedoch vor dem Hintergrund der vorab durchgeführten systematischen Untersuchungen analysiert und beurteilt werden.

5.2.4.1 HF-Mischungen

Der hydrationsverzögernde Einfluss des PCE wurde bereits in Abs. 5.2.2 gezeigt. Dass dieser auch bei Zugabe von Mikrosilica besteht, ist in Bild 5.28 zu erkennen. Im Vergleich zur Mischung PZ03 sind der Beginn der Hydrationsbeschleunigung und der Hydrationspeak bei den Mischungen SV-PZ03 und PZ03-MS zeitlich verschoben.

Im Unterschied zu den Ergebnissen in Abs. 5.2.2 führte die Zugabe des PCE hier nicht nur zu einer Verzögerung der frühen Hydrationsreaktionen sondern auch zu einer leichten Verringerung der insgesamt freigesetzten Hydrationswärme im Vergleich zur Mischung PZ03.

Das bedeutet, dass in diesem Fall ein niedrigerer Zementumsatz und dementsprechend eine geringere Selbstaustrocknung erfolgte.

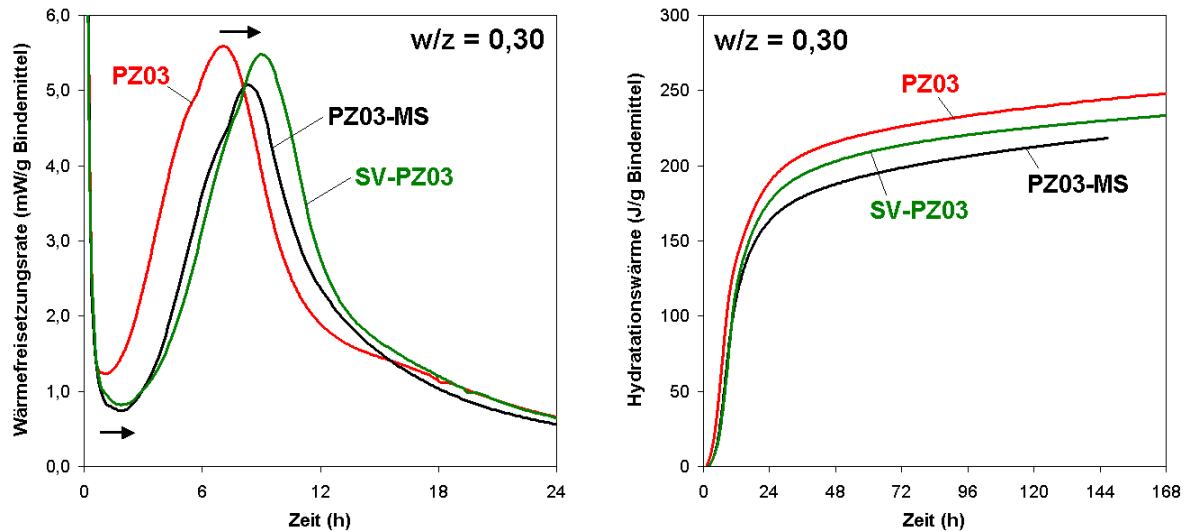


Bild 5.28: Wärmefreisetzungsrate (links) und insgesamt freigesetzte Hydrationswärme (rechts) der HF-Mischungen. Die Hydrationswärme wurde auf das gesamte Bindemittel (Zement + Zusatzstoff) bezogen.

Im Vergleich zu den Mischungen ohne Mikrosilica wurde bei der Mischung PZ03-MS insgesamt eine geringere Hydrationswärmemenge freigesetzt. Wegen des hohen Wasseranspruchs der Mikrosilica kann davon ausgegangen werden, dass für die Zementhydratation weniger Wasser zur Verfügung stand.

5.2.4.2 SV-Mischungen

Bild 5.29 zeigt auf der linken Seite die gemessenen Wärmefreisetzungsrate der SV-Mischungen. Bei den Mischungen mit Kalksteinmehl SV-L1 und SV-L2 ist gegenüber der Mischung ohne Zusatzstoff SV-PZ03 eine Hydrationsbeschleunigung zu erkennen. Analog zu den in Abs. 5.2.3.1 dargestellten Ergebnissen, ist dies auf die Kristallisationskeimwirkung der Kalksteinmehle zurückzuführen, da der w/z-Wert bei den Mischungen SV-L1 und SV-L2 gegenüber der Mischung PZ03 erhöht war.

Bei der flugaschehaltigen Mischung SV-FA war im Vergleich zur Mischung SV-PZ03 eine geringe Verzögerung der Hydratation zu beobachten. Wie bei den in Abs. 5.2.3.2 dargestellten Ergebnissen konnte auch hier keine Kristallisationskeimwirkung der SFA-Partikel festgestellt werden. Da der auf den gesamten Feststoff bezogene Fließmittelgehalt kleiner war als bei der Mischung SV-PZ03, ist hierfür der erhöhte w/z-Wert und/oder der von *GHOSE & PRATT* [43] genannte Einfluss der schnell in Lösung gehenden sulfathaltigen Oberflächenbezüge der Flugaschepartikel verantwortlich.

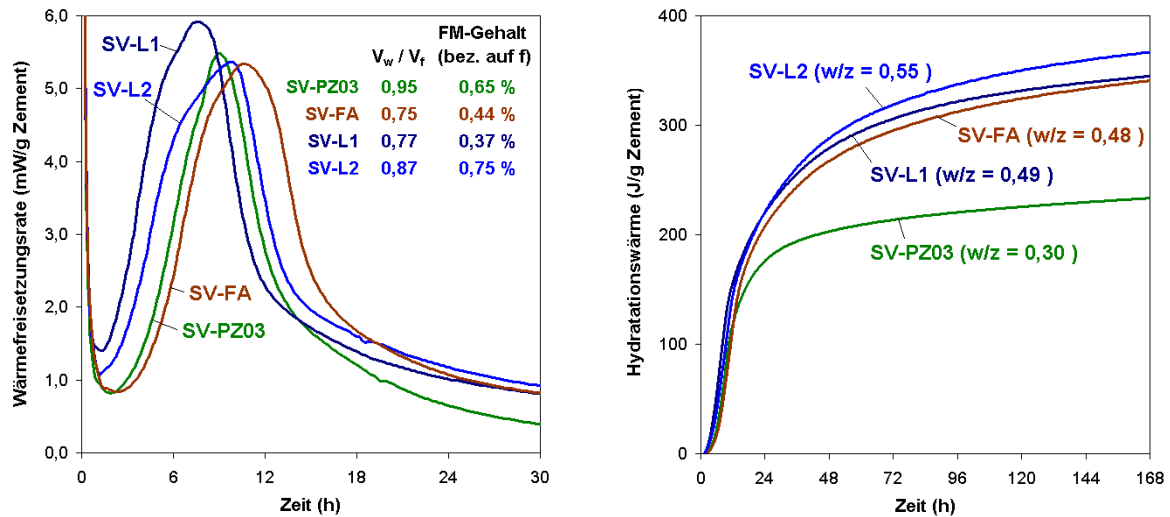


Bild 5.29: Wärmefreisetzungsrate (links) und freigesetzte Hydratationswärme (rechts) der SV-Mischungen. Die Hydratationswärme wurde auf den Zement bezogen.

Bezogen auf den Zement wurde bei den SV-Mischungen mit Zusatzstoff insgesamt eine größere Hydratationswärmemenge freigesetzt (Bild 5.29 rechts), was gleichbedeutend mit einem höheren Zementumsatz ist, wenn davon ausgegangen wird, dass dabei die Zusatzstoffe keinen Beitrag zur Wärmeentwicklung leisteten. Hierbei machte sich der Einfluss des höheren effektiven w/z-Werts bei Zugabe der Zusatzstoffe deutlich bemerkbar. Zwischen der nach 7 Tagen freigesetzten Hydratationswärme und dem w/z-Wert der SV-Mischungen bestand ein annähernd linearer Zusammenhang (Bild 5.30 links).

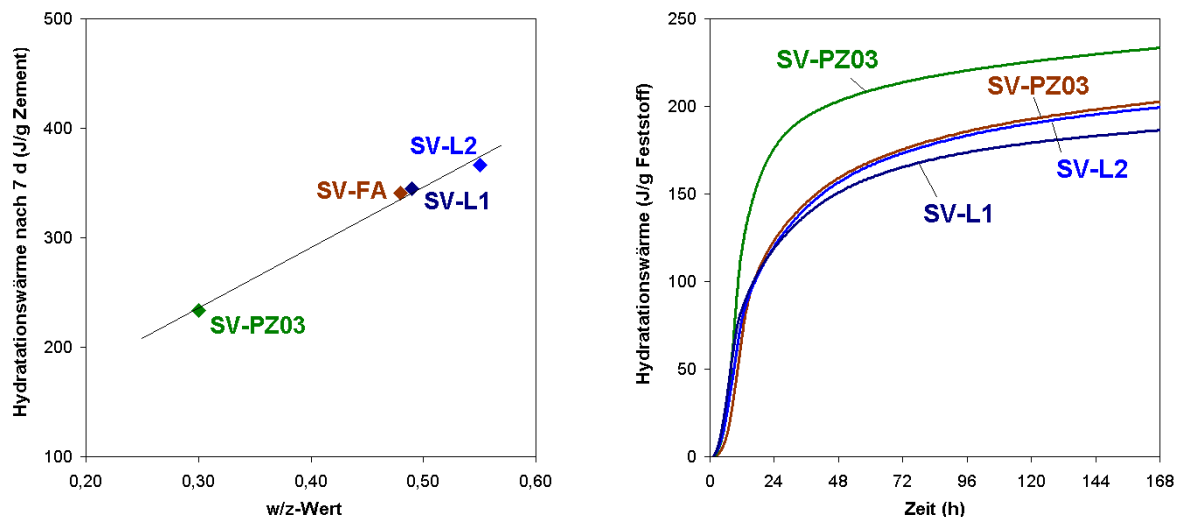


Bild 5.30: Zusammenhang zwischen w/z-Wert und nach 7 Tagen freigesetzter Hydratationswärme der SV-Mischungen (links) und freigesetzte Hydratationswärme der SV-Mischungen bezogen auf den gesamten Feststoff (Zement + Zusatzstoff) (rechts).

Bezieht man die freigesetzte Hydratationswärme auf den gesamten Feststoff (Zement + Zusatzstoff), ist zu erkennen, dass bei den SV-Mischungen mit Zusatzstoff wegen des Verdünnungseffekts eine geringere Hydratationswärmemenge freigesetzt wurde als bei der Mi-

schung SV-PZ03 (Bild 5.30 rechts). Dies bedeutet, dass trotz des höheren Zementumsatzes insgesamt weniger Wasser für die Zementhydratation verbraucht wurde.

5.2.5 Hydratationsgrad

Bild 5.31 zeigt auf der linken Seite, dass bei den reinen Zementleimen zwischen dem bei der Hydratation chemisch gebundenen Wasser und der dabei freigesetzten Wärme ein direkter Zusammenhang besteht.

Mit beiden Kenngrößen lässt sich der Hydratationsgrad abschätzen, wenn der Endwert der jeweiligen Größe, d.h. das bei vollständiger Hydratation chemisch gebundene Wasser bzw. die bis dahin freigesetzte Hydrationswärme, bekannt sind (Gleichungen 3.3 und 3.6).

Anhand der potentiellen Phasenzusammensetzung des Zements nach Bogue (Tabelle 4.1) ergab sich der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser bei vollständiger Hydratation nach Gleichung 3.5 zu $w_{n,\infty} = 23,1 \text{ g} / 100 \text{ g Zement}$. Die bei vollständiger Hydratation insgesamt freigesetzte Hydrationswärme nach Gleichung 3.7 war $Q_{\text{pot}} = 474 \text{ J/g Zement}$ (Anhang A).

Auf der rechten Seite zeigt Bild 5.31 den aus beiden Kenngrößen berechneten Verlauf des Hydratationsgrades für reine Zementleime mit $w/z = 0,30$ und $w/z = 0,40$. Es ist zu erkennen, dass aus dem chemisch gebundenen Wasser (Datenpunkte) im jungen Alter etwas höhere Hydratationsgrade berechnet wurden, als aus der Hydrationswärme (Linien), während die Übereinstimmung der beiden Verfahren zu späteren Zeitpunkten relativ gut war.

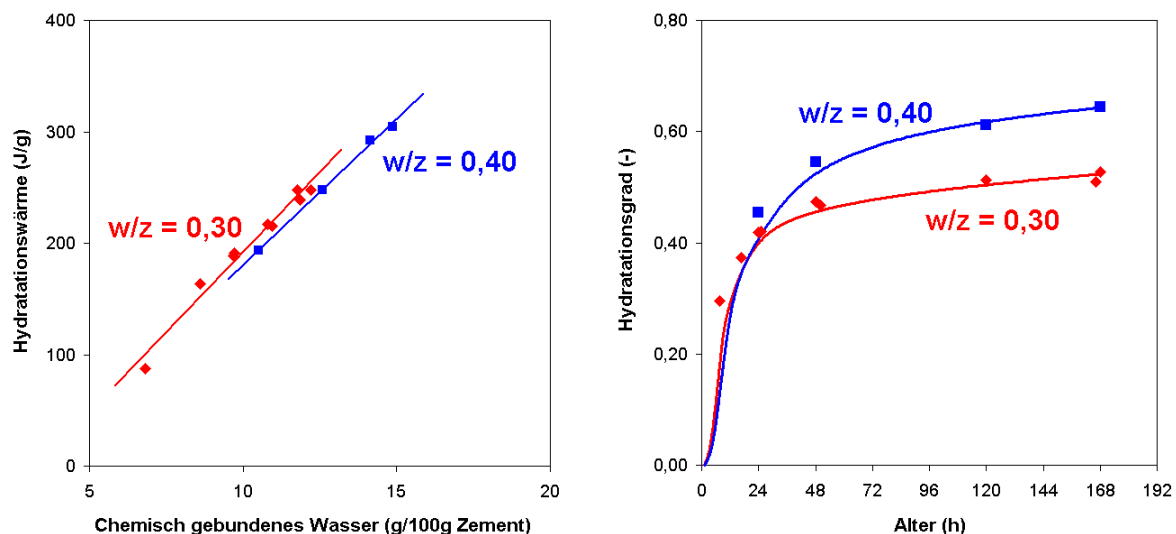


Bild 5.31: Hydratation der reinen Zementleime. Links: Zusammenhang zwischen chemisch gebundenem Wasser und Hydrationswärme. Rechts: Aus beiden Kenngrößen (Datenpunkte: Chem. geb. Wasser, Linien: Hydrationswärme) berechneter Hydratationsgrad.

Bereits in Abs. 3.2.4 wurde erläutert, dass bei beiden Verfahren der berechnete Hydratationsgrad stark von den zu Grunde gelegten Reaktionsgleichungen abhängig ist, und dass gravimetrisch und energetisch bestimmter Hydratationsgrad nicht zwangsläufig übereinstimmen müssen. Die geringen Abweichungen in Bild 5.31 könnten dahingehend interpretiert werden, dass im jungen Alter wasserreichere Hydratphasen gebildet werden, dabei jedoch

eine geringere Hydratationswärme freigesetzt wird, als bei den später entstehenden, wasserärmeren Hydratphasen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Berechnung des Hydratationsgrades bei Zugabe mineralischer Zusatzstoffe abhängig von ihrer Reaktivität. Die Kalksteinmehle wurden dabei als inert angenommen, während bei der Mikrosilica, deren frühe puzzolanische Reaktion in Abs. 5.2.3.3 bestätigt werden konnte, davon ausgegangen wurde, dass sie proportional zum Zement hydratisiert. Dabei wird eine dem Zement äquivalente Wärmemenge freigesetzt, aber kein zusätzliches Wasser chemisch gebunden. Da in der Literatur keine Angaben zu der von Mikrosilica freigesetzten Hydratationswärme gefunden wurden, wurde für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mikrosilica die gleiche potenzielle Hydratationswärme wie die des Zements von $Q_{\text{pot}} = 474 \text{ J/g}$ Mikrosilica angenommen. Im Falle der Steinkohlenflugasche wurde aufgrund der Ergebnisse der in Abs. 5.2.3.2 dargestellten Untersuchungen vorausgesetzt, dass in den ersten Tagen der Hydratation keine signifikante puzzolanische Reaktion stattfindet. Sie wurde deshalb bei der Berechnung des Hydratationsgrades wie die Kalksteinmehle als inert angenommen.

Bild 5.32 zeigt den Vergleich zwischen dem auf der Basis der o.g. Annahmen aus dem chemisch gebundenen Wasser und dem aus der freigesetzten Hydratationswärme berechneten Hydratationsgrad der HF- und SV-Mischungen. Insbesondere bei der mikrosilicahaltigen HF-Mischung PZ03-MS fällt auf, dass im jungen Alter der aus dem chemisch gebundenen Wasser berechnete Hydratationsgrad größer war als der aus der Hydratationswärme berechnete. Auch hier kann die Ursache in der Bildung von zunächst wasserreichen Hydratphasen gesehen werden, wobei die wasserreichen puzzolanischen C-S-H aus dem frühen Hydratationsstadium bei der späteren Polymerisation teilweise wieder entwässern.

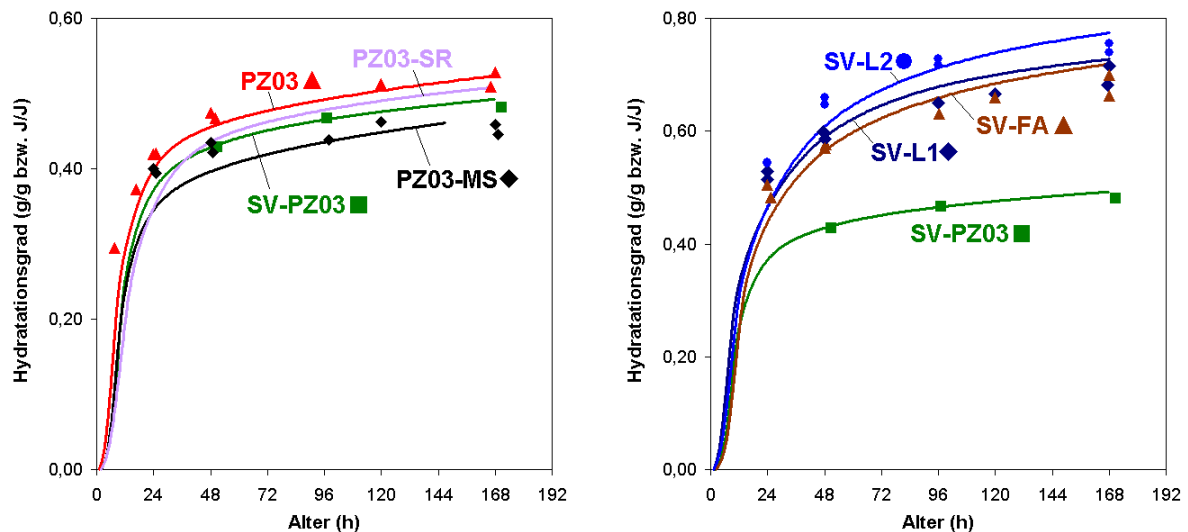


Bild 5.32: Hydratationsgrad der HF-Mischungen (links) und der SV-Mischungen (rechts). Vergleich zwischen der Berechnung aus dem chemisch geb. Wasser (Datenpunkte) und aus der Hydratationswärme (Linien).

Prinzipiell war auch bei den SV-Mischungen mit Zugabe eines Zusatzstoffes der aus dem chemisch gebundenem Wasser berechnete Hydratationsgrad im jungen Alter größer als der Hydratationsgrad, der aus der freigesetzten Hydratationswärme berechnet wurde. Mit Aus-

nahme des Kalksteinmehls L2 waren die Abweichungen jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als bei der mikrosilicahaltigen Mischung.

5.2.6 Zusammenfassung Hydratation

Der Einfluss der Mischungszusammensetzung, d.h. variierender w/z-Wert, Art und Gehalt des Zusatzstoffes sowie Art und Gehalt des Zusatzmittels, auf die Hydratation wurde mit thermoanalytischen Verfahren ermittelt. Die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen erlaubten Rückschlüsse auf das Hydratationsverhalten der Bindemittelmatrix von HFB und SVB, bei denen sich die verschiedenen Einflussgrößen überlagerten. Im Einzelnen konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden, die es ermöglichten, das beobachtete autogene Verformungsverhalten der verschiedenen Bindemittelmischungen zu vergleichen und zu bewerten:

- Die Senkung des w/z-Werts führte generell zu einer beschleunigten Zementhydratation in den ersten Stunden nach der Wasserzugabe, womit eine schnellere Selbst austrocknung zu Beginn der mittleren Hydratationsstufe zusammenhing. Auf der anderen Seite war damit auch ein früheres Abklingen der Reaktionen und eine nachfolgende Hemmung der Zementhydratation durch den entstehenden Wassermangel verbunden.
- Die Zugabe der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zusatzmittel (PCE und SR) führte mit zunehmender Dosierung zu einer zunehmenden Hydratationsverzögerung in den ersten Stunden nach der Wasserzugabe, die als Ursache für die beobachtete Erstarrungsverzögerung angesehen werden kann. Der hydratationsverzögernde Einfluss beider Zusatzmittel beschränkte sich jedoch im Wesentlichen auf die frühe und mittlere Hydratationsstufe, wobei davon auszugehen ist, dass der SR bereits bei relativ niedriger Dosierung zu einer verringerten Selbst austrocknung in der mittleren Hydratationsstufe führte.
- Die Zugabe der Kalksteinmehle war aufgrund ihrer Kristallisationskeimwirkung mit einer Beschleunigung der frühen Zementhydratation verbunden, während die Zugabe der Steinkohlenflugasche (SFA) zu einer Verzögerung der ersten Hydratationsreaktionen führte. Diese ist zumindest teilweise auf den im Vergleich zu einer Referenzmischung ohne Zusatzstoff erhöhten w/z-Wert zurückzuführen, der bei den flugaschehaltigen Mischungen offensichtlich einen größeren Einfluss hatte als bei den Mischungen mit Kalksteinmehl. Darüber hinaus können aber auch die Oberflächen- und granulometrischen Eigenschaften der SFA sowie die leicht löslichen, aus Alkalisulfaten bestehenden Oberflächenbeläge der SFA-Partikel einen verzögernden Einfluss gehabt haben.

Der Einfluss der Kalksteinmehle und der SFA beschränkte sich auf die frühe und mittlere Hydratationsstufe. Die nachfolgende Zementhydratation war wie bei Zementleimen ohne Zusatzstoff im Wesentlichen vom w/z-Wert abhängig. Ein höherer w/z-Wert führte zu einem höheren Zementumsatz, wobei wegen des Verdünnungseffekts jedoch insgesamt weniger Wasser für die Zementhydratation verbraucht wurde als bei reinem Zementleim.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen gaben Anhaltspunkte für eine frühe puzzolanische Reaktion der SFA. Diese erfolgte im Vergleich zur puzzolanischen Reaktion der Mikrosilica jedoch in weit geringerem Umfang.

- Die Zugabe der Mikrosilica führte wegen ihrer Kristallisationskeimwirkung zu einer deutlichen Beschleunigung der Zementhydratation in der frühen und mittleren Hydratationsstufe, die aber gleichzeitig mit einem früherem Abklingen der Reaktionen verbunden war. Eine

frühe Reaktion der Mikrosilica, bei der wasserreiches Silicagel gebildet wird, ist möglich. Die durch die schnelle Zementhydratation erhöhte Selbstaustrocknung in der mittleren Hydratationsstufe würde dadurch zusätzlich verstärkt.

Im Gegensatz zur SFA kam es bei Zugabe der Mikrosilica zu einer frühen und signifikanten puzzolanischen Reaktion, bei der außer dem Wasser aus dem CH kein zusätzliches Wasser verbraucht und eine der Zementhydratation äquivalente Wärmemenge freigesetzt wurde.

Zwischen dem Gehalt an chemisch gebundenem Wasser und der freigesetzten Hydratationswärme bestand ein direkter Zusammenhang. Mit beiden Kenngrößen wurde die Entwicklung des Hydratationsgrades abgeschätzt. Anhand des chemisch gebundenen Wassers wurden im jungen Alter etwas höhere Hydratationsgrade berechnet, als aus der Hydratationswärme, während die Übereinstimmung der beiden Verfahren zu späteren Zeitpunkten vergleichsweise gut war. Die Abweichungen können ein Hinweis darauf sein, dass im jungen Alter wasserreichere Hydratphasen gebildet wurden, dabei jedoch eine geringere Hydratationswärme freigesetzt wurde, als bei den später entstandenen, wasserärmeren Hydratphasen.

5.3 Mechanische Eigenschaften und Porenstruktur

Kapillare Spannungen, die Hauptursache des autogenen Schwindens, sind wesentlich von der Porenstruktur der Bindemittelmatrix abhängig. Die Porenstruktur unterliegt aber gerade im jungen Alter starken hydratationsbedingten Veränderungen. Den wirkenden Kräften steht dabei der Verformungswiderstand des Festkörpers entgegen, der im Laufe der Hydratation zunimmt. Für eine Beurteilung der in Frage kommenden Mechanismen bzw. der wirkenden Kräfte müssen die gemessenen Verformungen deshalb auch in Beziehung zu den sich durch die Hydratation verändernden Eigenschaften des Gefüges gesetzt werden. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften wurden die Druck- und Biegezugfestigkeit, der statische E-Modul und die Porengrößenverteilung in Abs. 5.1 untersuchten HF- und SV-Mischungen ermittelt.

5.3.1 Mechanische Eigenschaften

5.3.1.1 Einfluss des w/z-Werts

Erwartungsgemäß hatte die Senkung des w/z-Werts von 0,30 auf 0,40 eine Zunahme der Druckfestigkeit zur Folge. Gut zu erkennen ist auf der linken Seite in Bild 5.33, dass die Festigkeitssteigerung der Mischung mit w/z = 0,30 gegenüber der Mischung mit w/z = 0,40 innerhalb der ersten zwei Tage erfolgte. Bis zum 7. Tag war der Festigkeitszuwachs bei beiden Mischungen annähernd gleich.

Bei den Biegezugfestigkeiten wurde eine unerwartete Entwicklung festgestellt (Bild 5.33 rechts). Trotz der großen Streuungen ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Alter tendenziell eine Entfestigung auftrat. Die Mischung mit w/z = 0,30 zeigte bis zum zweiten Tag einen Festigkeitszuwachs. Danach nahm die Biegezugfestigkeit ab. Der Festigkeitsverlust trat bei der Mischung mit w/z = 0,40 bereits nach dem ersten Tag auf.

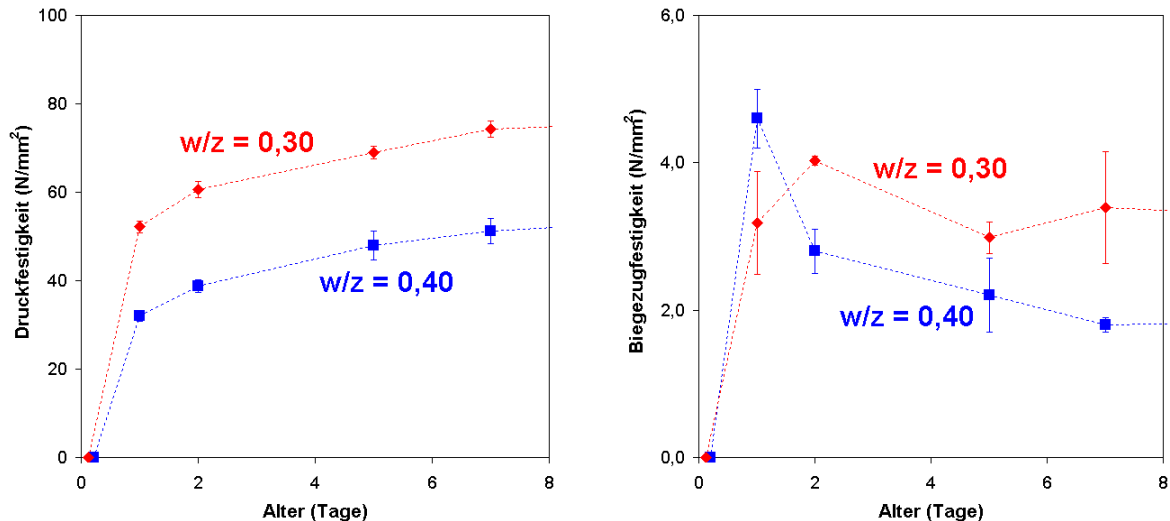


Bild 5.33: Einfluss des w/z-Werts auf die zeitliche Entwicklung der Druck- und Biegezugfestigkeit von Zementstein. Die Ermittlung der Festigkeiten erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1 an Standardprismen 40 x 40 x 160 mm³.

Die größere Streuung der Ergebnisse bei den Biegezugfestigkeiten aber insbesondere die Abnahme der Biegezugfestigkeit mit zunehmendem Alter könnte ein Indiz für eine durch die Selbstaustrocknung bedingte innere Schädigung durch Mikrorisse gewesen sein, die auf die Biegezug- oder Zugfestigkeit einen sehr viel größeren Einfluss hatte, als auf die Druckfestigkeit [59]. Äußerlich war augenscheinlich keine Rissbildung zu erkennen.

5.3.1.2 HF-Mischungen

Die Mischungen SV-PZ03 und PZ03-MS wiesen gegenüber der reinen Zementleim-Mischung PZ03 höhere Druckfestigkeiten auf (Bild 5.34 links). Ursache hierfür war im Falle der Mischung SV-PZ03 vermutlich die gute Dispergierung der Zementpartikel, die auch bei einem geringeren Hydratationsgrad zu einer höheren Druckfestigkeit führte. Bei der Mischung PZ03-MS ist davon auszugehen, dass der niedrigere w/b-Wert und die frühe puzzolanische Reaktion der Mikrosilica einen festigkeitssteigernden Einfluss hatten.

Die Diskrepanz zwischen der mit zunehmendem Alter anwachsenden Druckfestigkeit und abnehmenden Biegezugfestigkeit trat auch bei den HF-Mischungen auf (Bild 5.34 rechts). Bemerkenswert ist, dass die Biegezugfestigkeiten der Mischung PZ03-MS trotz der höheren Druckfestigkeiten in den ersten fünf Tagen und nach 28 Tagen (hier nicht dargestellt) am niedrigsten waren. Es ist deshalb zu vermuten, dass die Zugabe der Mikrosilica zwar zu einer verstärkten, durch die Selbstaustrocknung bedingten, inneren Schädigung führte, diese aber keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Druckfestigkeit hatte. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch IGARASHI ET AL. [60] bei ihren Untersuchungen an Betonen mit $w/b = 0,33$.

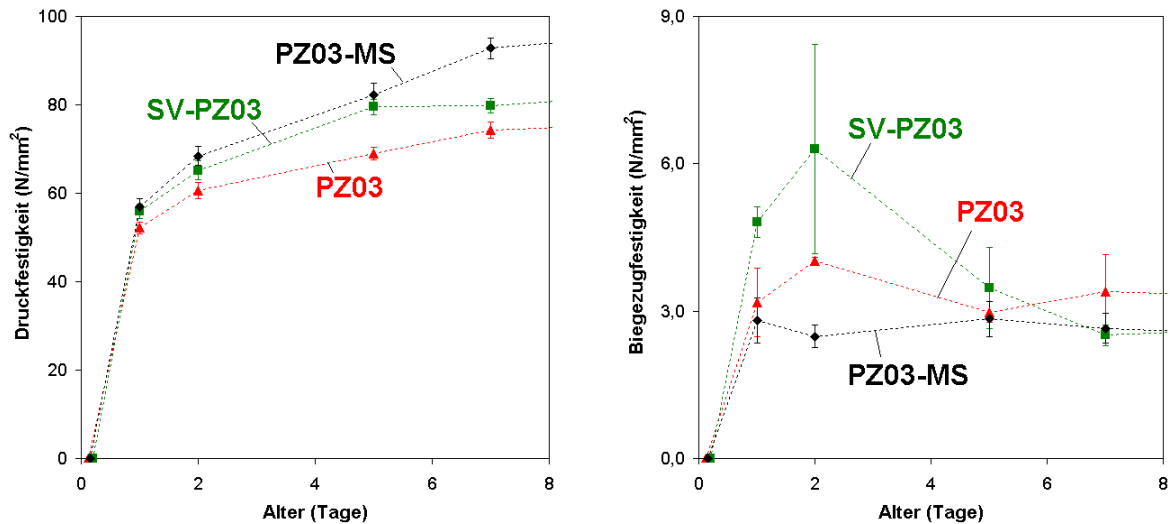


Bild 5.34: Zeitliche Entwicklung der Druck- und Biegezugfestigkeit der HF-Mischungen. Die Ermittlung der Festigkeiten erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1 an Standardprismen 40 x 40 x 160 mm³.

Der E-Modul stieg wie die Druckfestigkeit bei den drei HF-Mischungen mit zunehmendem Alter kontinuierlich an (Bild 5.35). Tendenziell schien die Zugabe von PCE und Mikrosilica den E-Modul zu erhöhen. Signifikante Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung des E-Moduls zwischen den Mischungen konnten jedoch nicht festgestellt werden.

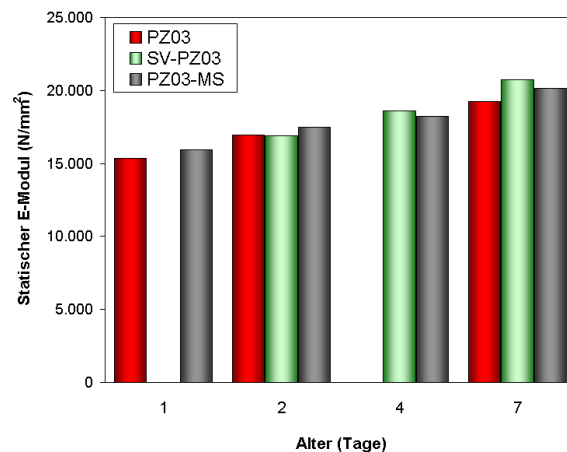


Bild 5.35: Zeitliche Entwicklung des statischen E-Moduls der HF-Mischungen. Die Prüfungen erfolgten in Anlehnung an DIN 1048-5 an Zylindern h = 200 mm, Ø = 50 mm.

5.3.1.3 SV-Mischungen

Die Zugabe der Zusatzstoffe führte bei den SV-Mischungen zu einer deutlichen Verminderung der Druckfestigkeiten gegenüber der Mischung SV-PZ03 ohne Zusatzstoff (Bild 5.36 links). Während die Druckfestigkeiten mit zunehmendem Alter anstiegen, nahm die Biegezugfestigkeit auch bei den SV-Mischungen mit zunehmendem Alter tendenziell ab (Bild 5.36

rechts). Lediglich die Mischung SV-PZ03 ohne Zusatzstoff und die Mischung SV-FA mit Steinkohlenflugasche zeigten nach 7 Tagen eine Festigkeitssteigerung (hier nicht dargestellt).

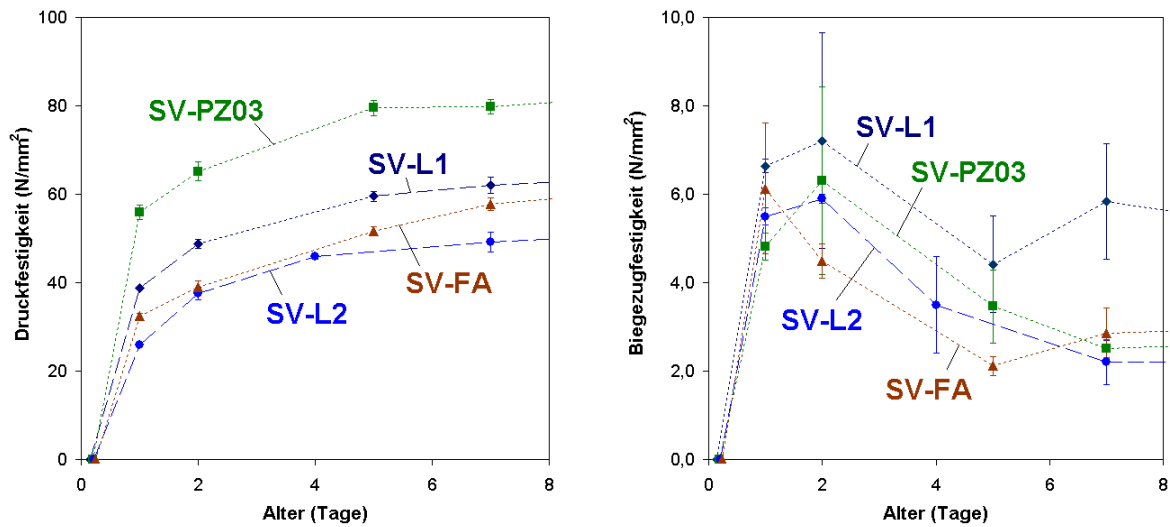


Bild 5.36: Zeitliche Entwicklung der Druck- und Biegezugfestigkeit der SV-Mischungen. Die Ermittlung der Festigkeiten erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1 an Standardprismen 40 x 40 x 160 mm³.

Die zeitliche Entwicklung des E-Moduls war bei der Mischung SV-L1 mit Kalksteinmehl und bei der Mischung SV-PZ03 vergleichbar (Bild 5.37). Scheinbar hatte die Zugabe von Kalksteinmehl im Gegensatz zur Druckfestigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die Steifigkeit, während die Zugabe der Steinkohlenflugasche mit einer deutlichen Verminderung des E-Moduls verbunden war.

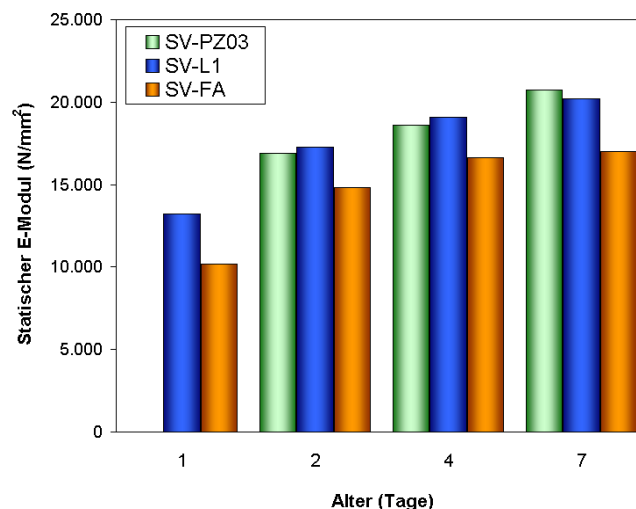


Bild 5.37: Zeitliche Entwicklung des statischen E-Moduls der SV-Mischungen. Die Prüfungen erfolgten in Anlehnung an DIN 1048-5 an Zylindern h = 200 mm, Ø = 50 mm.

5.3.2 Porenstruktur

5.3.2.1 HF-Mischungen

Die Zugabe der Mikrosilica hatte in den ersten zwei Tagen nur einen geringen Einfluss auf die Kapillarporosität (Porenradien > 3 nm). Nach 7 Tagen war sie bei der mikrosilicahaltigen Mischung gegenüber den Mischungen ohne Mikrosilica jedoch deutlich reduziert (Bild 5.38 links).

Von größerer Bedeutung war die bereits frühzeitig zu beobachtende Verfeinerung der Porenstruktur durch die Mikrosilica (erkennbar an der Verringerung des mittleren Porenradius auf der rechten Seite in Bild 5.38). Da die Zugabe der Mikrosilica keinen signifikanten Einfluss auf die Entwicklung des E-Moduls hatte, ist zu vermuten, dass die Verfeinerung der Porenstruktur und die damit zusammenhängende Vergrößerung der kapillaren Spannungen die Hauptursache für das erhöhte spannungsinduzierende Schwinden der mikrosilicahaltigen Mischung sind.

Die Zugabe des Fließmittels bei der Mischung SV-PZ03 und ihre selbstverdichtenden Eigenschaften hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Kapillarporosität. Tendenziell war sie im Vergleich zur Mischung PZ03 geringfügig erhöht (Bild 5.38 links). Etwas deutlicher – aber bislang nicht erklärbar – war der Einfluss auf die Porengrößenverteilung: Der mittlere Porenradius stieg mit zunehmendem Alter an (Bild 5.38 rechts). Nach 7 Tagen war er größer als bei den übrigen HF-Mischungen. Dies bedeutet, dass bei der Mischung SV-PZ03 die kapillaren Zugspannungen nicht nur wegen der verringerten Selbst austrocknung kleiner waren als bei der Mischung PZ03, sondern auch aufgrund der vergleichsweise größeren Porenstruktur.

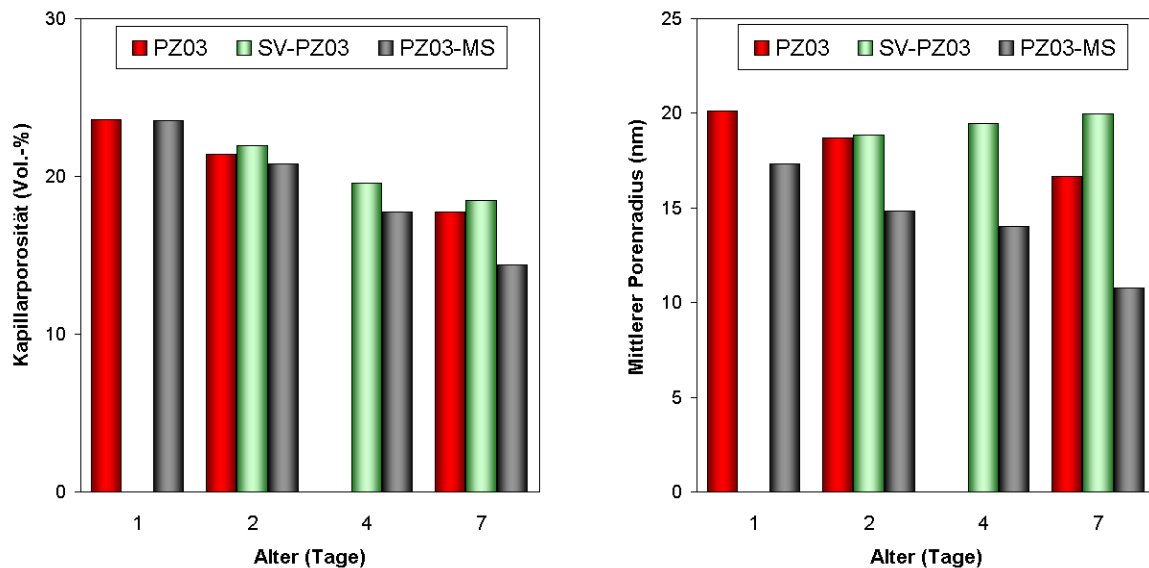


Bild 5.38: Zeitliche Entwicklung der Kapillarporosität (links) und des mittleren Porenradius (rechts) der HF-Mischungen

5.3.2.2 SV-Mischungen

Sowohl die Zugabe des Kalksteinmehls als auch die Zugabe der Steinkohlenflugasche führte im Vergleich zur Mischung SV-PZ03 ohne Zusatzstoff zu einer Erhöhung der Kapillarporosi-

tät (Bild 5.39 links). Bis zum Alter von 7 Tagen erfolgte zwar eine Reduzierung. Jedoch war sie stets größer als bei der Mischung SV-PZ03.

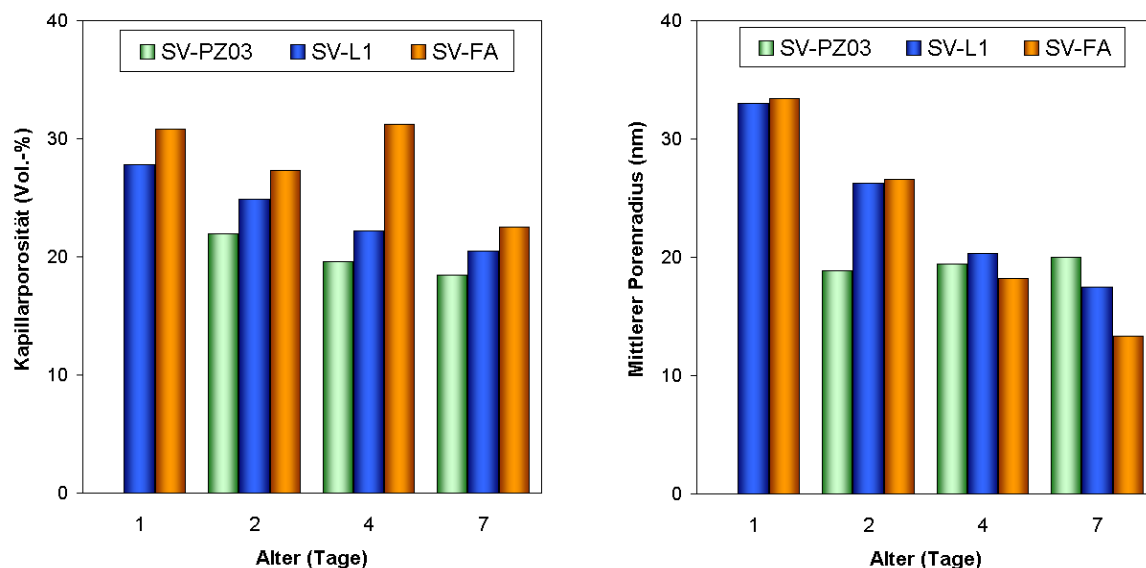


Bild 5.39: Zeitliche Entwicklung der Kapillarporosität (links) und des mittleren Porenradius (rechts) der SV-Mischungen

Darüber hinaus führte die Zugabe der Zusatzstoffe im jungen Alter zu einer vergleichsweise größeren Porenstruktur. Bis zum Alter von zwei Tagen war der mittlere Porenradius bei den Mischungen SV-L1 und SV-FA gegenüber der Mischung SV-PZ03 deutlich erhöht (Bild 5.39 rechts). Im Verlauf der Hydratation erfolgte aber bei den zusatzstoffhaltigen Mischungen, insbesondere bei der Mischung SV-FA mit Steinkohlenflugasche, eine signifikante Verfeinerung ihrer Porenstruktur. Der mittlere Porenradius war nach 7 Tagen kleiner als bei der Mischung ohne Zusatzstoff.

Die Veränderung der Porenstruktur im Verlauf der Hydratation wird besonders deutlich, wenn der Anteil der Porenarten am gesamten Kapillarporenvolumen betrachtet wird. In Anlehnung an die Klassifizierung in Bild 3.7 wurde der Kapillarporenraum in Meso- (Porenradius 3 nm bis 25 nm) und Makroporen (Porenradius 25 nm bis 5 μm) unterteilt. Die kleineren Gel- bzw. Mikroporen konnten mit der Quecksilberdruckporosimetrie nicht erfasst werden. Bild 5.40 zeigt, dass sich der Anteil der Makroporen bei den SV-Mischungen mit Zusatzstoff mit zunehmendem Alter zu Gunsten der Mesoporen verringerte. Bei der Mischung SV-PZ03 war dies nicht der Fall. Bei ihr, wie bei den anderen HF-Mischungen (hier nicht dargestellt) nahm der bereits nach einem Tag relativ hohe Anteil der Mesoporen tendenziell eher ab.

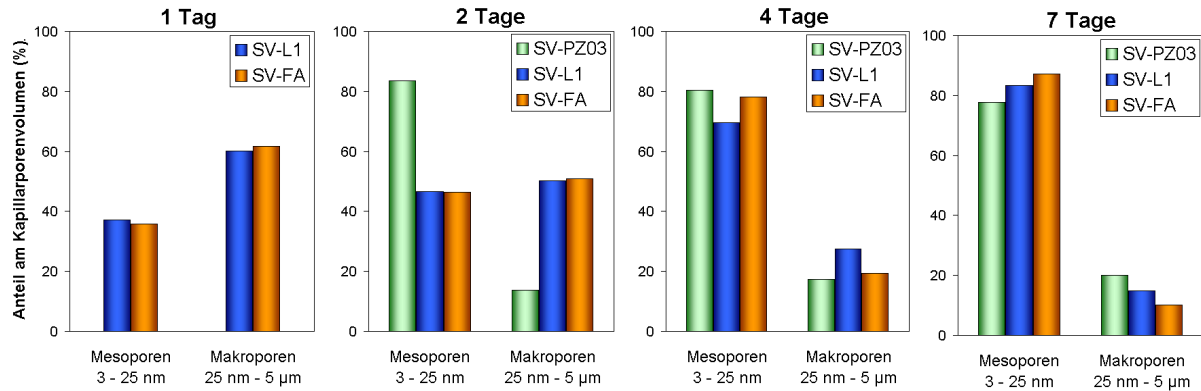


Bild 5.40: Anteil der Porenarten am gesamten Kapillarporenvolumen bei den SV-Mischungen

Im Zusammenhang mit dem geringeren Wasserverbrauch durch die Zementhydratation bei den SV-Mischungen mit Zusatzstoff (Abs. 5.2.4.2) ist wegen ihrer vergleichsweise größeren Kapillarporosität in den ersten zwei Tagen zu vermuten, dass in diesem Zeitraum geringere kapillare Zugspannungen auftraten, so dass temporär kein Schwinden bzw. leichtes Quellen nach außen in Erscheinung trat (Abs. 5.1.5.2).

5.3.3 Zusammenfassung mechanische Eigenschaften und Porenstruktur

Erwartungsgemäß hatte die Senkung des w/z-Werts eine Erhöhung der Druckfestigkeit zur Folge. Bei $w/z = 0,30$ konnte dies auch bei Zugabe des PCE (Mischung SV-PZ03) und der Mikrosilica (Mischung PZ03-MS) beobachtet werden. Ursache hierfür war im Falle der Mischung SV-PZ03 vermutlich die gute Dispergierung der Zementpartikel, die auch bei einem geringeren Hydratationsgrad zu einer höheren Druckfestigkeit führte. Bei der mikrosilicahaltigen Mischung PZ03-MS ist davon auszugehen, dass der niedrigere w/b-Wert und die puzzolanische Reaktion der Mikrosilica einen festigkeitssteigernden Einfluss hatten. Tendenziell schien die Zugabe von PCE und Mikrosilica auch den E-Modul zu erhöhen. Signifikante Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung des E-Moduls zwischen den HF-Mischungen konnten jedoch nicht festgestellt werden.

Die Zugabe der Mikrosilica hatte im Vergleich zu den anderen HF-Mischungen in den ersten zwei Tagen nur einen geringen Einfluss auf die Kapillarporosität. Erst nach 7 Tagen war die Kapillarporosität der mikrosilicahaltigen Mischung deutlich reduziert. Auf der anderen Seite war bei der mikrosilicahaltigen Mischung eine frühzeitige Verfeinerung der Porenstruktur zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass die damit zusammenhängende Vergrößerung der kapillaren Spannungen eine der Hauptursachen für das erhöhte spannungsinduzierende Schwinden der mikrosilicahaltigen Mischung ist.

Die Zugabe des Fließmittels bei der Mischung SV-PZ03 und ihre selbstverdichtenden Eigenschaften hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Kapillarporosität. Der mittlere Porenradius war bei ihr jedoch nach 7 Tagen deutlich größer als bei den übrigen HF-Mischungen. Dies bedeutet, dass das im Vergleich zur Mischung PZ03 verringerte spannungsinduzierende autogene Schwinden auch auf die vergleichsweise größere Porenstruktur zurückgeführt werden kann.

Die Zugabe der Zusatzstoffe führte bei den SV-Mischungen erwartungsgemäß zu einer deutlichen Verminderung der Druckfestigkeiten. Unabhängig von der Art des Zusatzstoffes nahmen sie mit steigendem V_w/V_f -Verhältnis ab. Dementsprechend wurde auch der E-Modul bei Zugabe der SFA deutlich verringert. Die Zugabe des Kalksteinmehls hatte im Gegensatz zur Druckfestigkeit jedoch scheinbar keinen Einfluss auf den E-Modul.

In Einklang mit der verringerten Druckfestigkeit stand die bei den SV-Mischungen mit Zusatzstoff erhöhte und gröbere Kapillarporosität. Eine signifikante Verfeinerung ihrer Porenstruktur erfolgte erst nach zwei Tagen, weshalb zu vermuten ist, dass davor geringere kapillare Zugspannungen auftraten, so dass temporär kein Schwinden bzw. leichtes Quellen nach außen in Erscheinung trat.

Während bei allen untersuchten Mischungen mit zunehmendem Alter eine Zunahme der Druckfestigkeit und des E-Moduls beobachtet wurde, war bei den Biegezugfestigkeiten eine unerwartete Entwicklung festzustellen. Tendenziell trat mit zunehmendem Alter eine Entfestigung auf, die ein Indiz für eine durch die Selbstaustrocknung bedingte innere Schädigung durch Mikrorisse sein kann.

6 Selbstaustrocknung und kapillare Spannungen

Im vorangegangenen Kapitel 5 wurden die Ergebnisse der Untersuchungen des jeweiligen Einflusses der Mischungsbestandteile und der Mischungszusammensetzung auf die Hydratation sowie die Entwicklung der Gefügeeigenschaften dargestellt und erste Rückschlüsse auf das dadurch bedingte autogene Verformungsverhalten der Bindemittelleime gezogen. In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse genutzt, um die für die autogenen Verformungen in Frage kommenden Mechanismen bzw. die wirkenden Kräfte zu beurteilen. Hierfür wird ein Modell gebildet, mit dem die durch die Selbstaustrocknung hervorgerufenen Kapillarspannungen abgeschätzt werden. Diese werden als wirkende Kraft zur Berechnung der elastischen Schwinddehnungen verwendet.

6.1 Berechnung der Selbstaustrocknung

Als Maß für die Selbstaustrocknung wird der kapillare Sättigungsgrad S_c herangezogen, der angibt, zu welchem Anteil die Kapillarporen mit Wasser gefüllt sind. Im Unterschied zu dem in Abs. 3.3.1 vorgestellten Sättigungsgrad nach *LURA* [89] ist S_c das Verhältnis zwischen dem Volumen des Kapillarwassers V_{cw} und dem Kapillarporenvolumen V_c , die sich mit dem Zementsteinmodell von *Powers-Brownyard* [117] als Funktion des Hydratationsgrades α abschätzen lassen.

$$S_c = \frac{V_{cw}(\alpha)}{V_c(\alpha)} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (6.1)$$

Die Gelporosität wird hier nicht berücksichtigt, da davon ausgegangen werden kann, dass die Gelporen ($r < 3 \text{ nm}$) bei autogenen Vorgängen unter normalen Hydratationsbedingungen stets wassergefüllt sind und somit keinen Einfluss auf die durch Selbstaustrocknung hervorgerufenen Kapillarspannungen haben (Abs. 3.3.1).

6.1.1 Selbstaustrocknung der reinen Zementleime

Bild 6.1 zeigt auf der linken Seite den zeitlichen Verlauf der spannungsinduzierenden autogenen Verformungen der Zementleime PZ03 und PZ04 mit $w/z = 0,30$ bzw. $w/z = 0,40$.

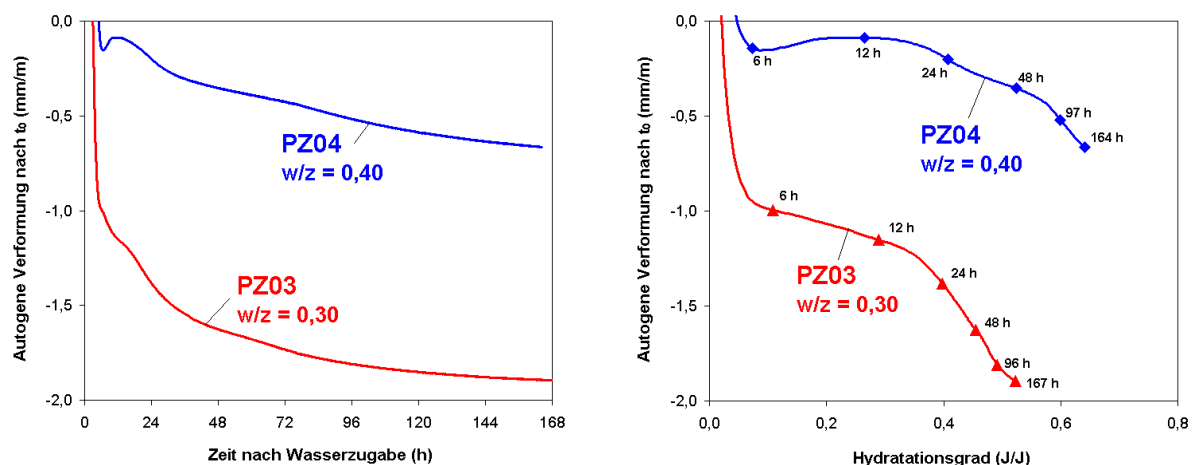


Bild 6.1: Autogene Verformungen der reinen Zementleime in Abhängigkeit von der Zeit (links) und in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad (rechts)

Auf der rechten Seite zeigt es die autogenen Verformung in Abhängigkeit vom in Abs. 5.2.5 aus der freigesetzten Hydratationswärme berechneten Hydratationsgrad. Diese Art der Darstellung macht deutlich, dass der niedrigere w/z-Wert bei gleichem Hydratationsgrad mit größerem spannungsinduzierenden Schwinden verbunden war. Trotz des geringen Hydratationsgrades wies die Mischung PZ03 im Gegensatz zur Mischung PZ04 innerhalb der ersten 6 Stunden ein starkes Anfangsschwinden auf.

Der kapillare Sättigungsgrad der reinen Zementleime (Bild 6.2) wurde nach Gleichung 6.2 berechnet. Die Herleitung der Gleichung und eine tabellarische Übersicht über einzelne Werte des kapillaren Sättigungsgrads befinden sich im Anhang B.1.

$$S_c(t) = \frac{V_{cw}(t)}{V_c(t)} = \frac{p_0 - 1,335 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha(t)}{p_0 - 1,161 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha(t)} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (6.2)$$

mit p_0 Ausgangsporosität (m^3/m^3)
 $\alpha(t)$ Hydratationsgrad zum Zeitpunkt t (J/J)

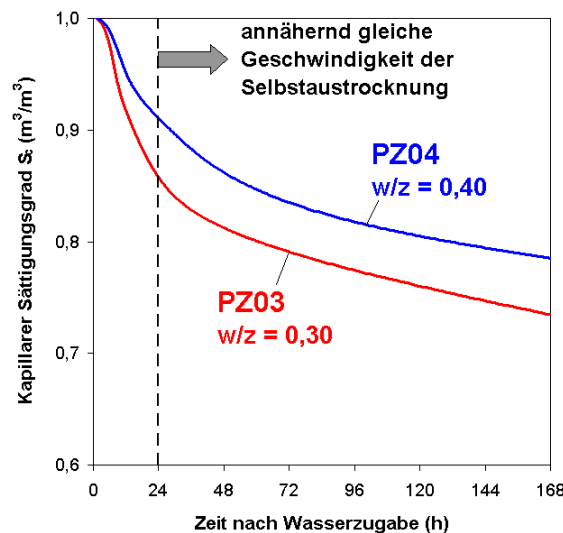


Bild 6.2: Kapillarer Sättigungsgrad der reinen Zementleime

In Abs. 5.2.1 wurde gezeigt, dass mit sinkendem w/z-Wert eine zunehmende Hydratationsbeschleunigung und somit ein höherer „Verbrauch“ von Wasser zu Beginn der mittleren Hydratationsstufe (innerhalb der ersten 12 bis 18 Stunden) verbunden war. Nachfolgend wurde die Zementhydratation durch den bei geringen w/z-Werten relativ rasch entstehenden Wassermangel gehemmt und - absolut betrachtet - weniger Wasser chemisch gebunden als bei höheren w/z-Werten. Bild 6.2 zeigt aber, dass dies dennoch mit einer höheren Selbstaustrocknung verbunden war. Es ist zu erkennen, dass die Selbstaustrocknung bei der Mischung PZ03 insbesondere während der ersten 24 Stunden stärker zunahm als bei der Mischung PZ04. Im weiteren Verlauf erfolgte die Selbstaustrocknung beider Mischungen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit.

Die erhöhte Selbstaustrocknung bei der Mischung PZ03 war jedoch nicht der alleinige Grund für das im Vergleich zur Mischung PZ04 stark vergrößerte spannungsinduzierende autogene Schwinden. Gleichzeitig kam die bei niedrigen w/z-Werten feinere Porosität zum Tragen, wodurch die kapillaren Zugspannungen größer werden (Abs. 3.3.4).

In Bild 6.1 ist zu erkennen, dass es bei der Mischung PZ04 im Zeitraum zwischen 7 und 12 Stunden nach Wasserzugabe zu einer Längenzunahme kam. Diese kann zum Teil auf die hydrationsbedingte Temperaturerhöhung der Probekörper zurückgeführt werden, die sich durch das gewählte Messsystem nicht verhindern ließ (Abs. 4.3.1.1). Da sich die Längenzunahme bei der Mischung PZ04 jedoch mehrere Stunden über das Temperaturmaximum hinaus erstreckte, ist davon auszugehen, dass es sich dabei auch um autogenes Quellen handelte. In diesen Zeitraum fiel der zweite Hydrationspeak (Abs. 5.2.1), der mit der Bildung von Trisulfat in Verbindung gebracht wird. Es ist deshalb zu vermuten, dass der durch das behinderte Wachstum des Trisulfats hervorgerufene Kristallisationsdruck die Ursache des autogenen Quellens war.

6.1.2 Selbstaustrocknung der HF-Mischungen

In Abs. 5.2.2 wurde gezeigt, dass die Zugabe beider Zusatzmittel (PCE bei den Mischungen SV-PZ03 sowie PZ03-MS und SR bei der Mischung PZ03-SR) zu einer Verzögerung der frühen Hydrationsreaktionen und der Erstarrung führte. Dies war gleichzeitig mit einer Verringerung des plastischen Schwindens verbunden (Abs. 5.1.4). Während der Einfluss des PCE auf die autogenen Verformungen nach t_0 offensichtlich nachließ, führte die Zugabe des SR zu einer deutlichen Reduzierung des spannungsinduzierenden Schwindens (Bild 6.3 links).

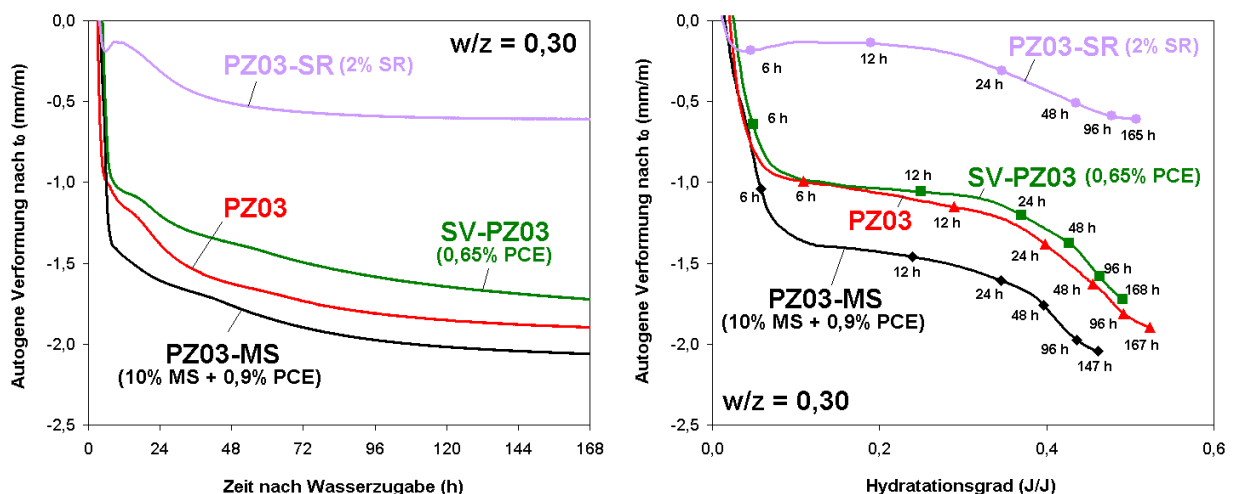


Bild 6.3: Autogene Verformungen der HF-Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit (links) und in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad (rechts)

Durch die starke hydrationsverzögernde Wirkung des SR in den ersten 36 Stunden nach Wasserzugabe war eine verringerte Selbstaustrocknung zu erwarten. Die Darstellung der autogenen Verformungen in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad auf der rechten Seite in Bild 6.3 zeigt aber, dass die Mischung PZ03-SR auch nach 48 Stunden eine geringere Schwindrate aufwies, obwohl sie ab diesem Zeitpunkt etwa den gleichen Hydratationsgrad erreicht hatte, also einen vergleichbaren „Wasserverbrauch“ aufwies, wie die Mischung SV-PZ03. Auf der anderen Seite war bei der mikrosilicahaltigen Mischung PZ03-MS das größte spannungsinduzierende Schwinden zu beobachten, obwohl sie zu jedem Zeitpunkt den geringsten Hydratationsgrad aller Mischungen aufwies.

Wie im vorherigen Abschnitt wurde für die HF-Mischungen der kapillare Sättigungsgrad als Maß für die Selbstaustrocknung berechnet. Für die Mischungen ohne Mikrosilica erfolgte die Berechnung nach Gleichung 6.2. Bei der Mischung PZ03-SR wurde der SR-Gehalt bei der Berechnung der Ausgangsporosität berücksichtigt (Anhang B.1). Bei der Mischung SV-PZ03 ist der Wassergehalt des PCE bereits im w/z-Wert berücksichtigt worden. Der Feststoffgehalt des PCE wurde bei der Berechnung vernachlässigt.

In Abs. 5.2.3.3 wurde festgestellt, dass die Mikrosilica in verschiedenen Hydratationsstufen Reaktionsprodukte mit unterschiedlichen Wassergehalten bildet. Dieses Reaktionsverhalten lässt sich mit dem Zementsteinmodell nach *Powers-Brownnyard* [117], das auch bei der Zementhydratation vereinfachende Annahmen trifft, nur unzureichend darstellen. Für die Berechnung des kapillaren Sättigungsgrades wurde deshalb - wie bereits bei der Berechnung des Hydratationsgrades in Abs. 5.2.5 - vorausgesetzt, dass die Mikrosilica proportional zum Zement und ausschließlich puzzolanisch reagiert, wobei kein zusätzliches Wasser chemisch gebunden wird. Die Formel für die Berechnung des kapillaren Sättigungsgrades der mikrosilicahaltigen Mischung, ihre Herleitung und eine tabellarische Übersicht über Einzelwerte des kapillaren Sättigungsgrades sind im Anhang B.2 wiedergegeben.

Auf der linken Seite ist in Bild 6.4 zu erkennen, dass bei der Mischung PZ03-MS trotz des geringen Hydratationsgrades unabhängig vom Alter der geringste kapillare Sättigungsgrad bzw. die stärkste Selbstaustrocknung auftrat. Bei der Mischung SV-PZ03 war die Selbstaustrocknung gegenüber der Mischung PZ03 reduziert, was vermutlich zusammen mit der nach 4 Tagen etwas gröberen Porenstruktur (Abs. 5.3.2.1) die Ursache für niedrigere kapillare Zugspannungen und das geringere spannungsinduzierende Schwinden im Vergleich zur Mischung PZ03 war.

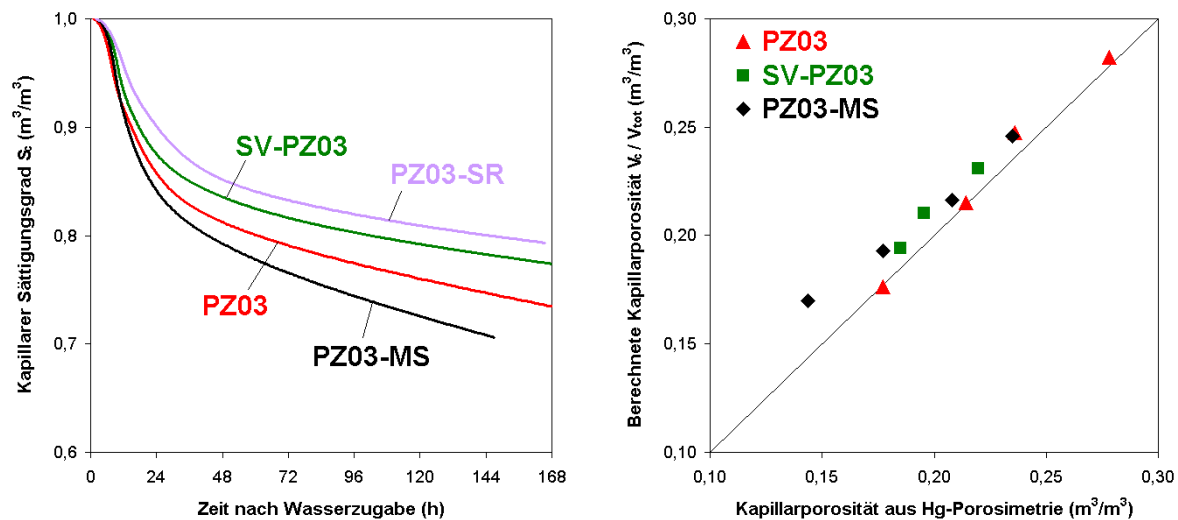


Bild 6.4: Kapillarer Sättigungsgrad (links) und Vergleich zwischen berechneter und mit der Hg-Porosimetrie ermittelter Kapillarporosität (rechts) der HF-Mischungen

Dass die Berechnungen mit dem auf stark vereinfachenden Annahmen beruhenden Modell eine zufriedenstellende Näherung darstellen, zeigt Bild 6.4 auf der rechten Seite. Die berechnete Kapillarporosität V_c/V_{tot} steht in guter Übereinstimmung mit den durch Hg-

Porosimetrie ermittelten Werten (Porenradius > 3 nm). Tendenziell wurden etwas zu hohe Werte berechnet.

Die Mischung PZ03-SR wies von allen HF-Mischungen die geringste Selbstaustrocknung auf. Diese war jedoch im Vergleich zur Mischung SV-PZ03 nicht in dem Maße verringert, dass darin die alleinige Ursache für die stark reduzierten autogenen Verformungen gesehen werden kann. Dies konnte durch die tensiometrischen Untersuchungen von wässrigen und alkalischen Lösungen der Zusatzmittel bestätigt werden. Dabei zeigte sich, dass beide Zusatzmittel die Oberflächenspannung (OFS) der Lösungen verringerten und somit einen tensidischen Charakter aufwiesen.

Bild 6.5 zeigt auf der linken Seite den Einfluss der Zusatzmittelkonzentration auf die OFS von reinem (subboiling) Wasser. Es ist zu erkennen, dass schon bei geringen SR-Konzentrationen eine deutliche Senkung der OFS eintrat und die Wirksamkeit des SR höher war als die des PCE. Nimmt man an, dass sowohl das SR als auch das PCE nicht auf den Zementoberflächen adsorbieren, sondern vollständig in Lösung bleiben, ergäbe sich für die Mischung PZ03-SR (2 M.-% SR bez. auf den Zement, w/z = 0,30) eine SR-Konzentration in der Porenflüssigkeit von 6,7 M.-%. Bei der Mischung SV-PZ03 (0,65 M.-% PCE bez. auf den Zement, w/z = 0,30) ergäbe sich eine PCE-Konzentration in der Porenflüssigkeit von 2,2 M.-%. Auf der rechten Seite zeigt Bild 6.5, dass diese Konzentrationen bei beiden Zusatzmitteln sowohl in reinem Wasser als auch in 0,2-molarer NaOH-Lösung ausreichten, um die OFS deutlich zu reduzieren.

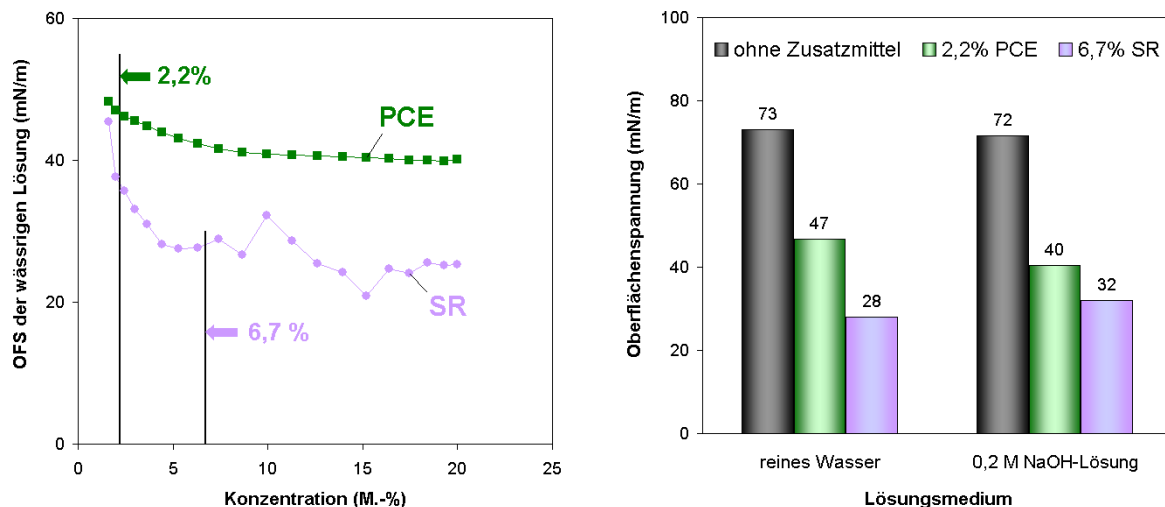


Bild 6.5: Einfluss der Zusatzmittelkonzentration auf die OFS von reinem (subboiling) Wasser (links) und OFS von reinem Wasser und 0,2 M NaOH-Lösung bei den in den frischen Zementleimen angenommenen Zusatzmittelkonzentrationen (rechts)

Vom SR wird erwartet, dass er auch während der Hydratation größtenteils in Lösung bleibt und die OFS der Porenflüssigkeit langfristig reduziert. Da nach Gleichung 3.16 in Abs. 3.3.4 die kapillaren Zugspannungen direkt proportional zur OFS der Porenflüssigkeit sind, kann deren Senkung durch den SR neben der verringerten Selbstaustrocknung als Hauptursache für das geringe spannungsinduzierende Schwinden der Mischung PZ03-SR angesehen werden.

Ähnlich wie die Mischung PZ04 (Bild 6.1) zeigte die Mischung PZ03-SR im Zeitraum zwischen 6 und 11 Stunden nach Wasserzugabe eine Längenzunahme. Auch hier kann die Ursache zumindest teilweise im behinderten Wachstum der Reaktionsprodukte (Trisulfat) und dem dadurch hervorgerufenen autogenen Quellen gesehen werden.

Auch bei der Mischung SV-PZ03 kann angenommen werden, dass die Zugabe des PCE einen reduzierenden Einfluss auf das autogene Schwinden hatte. Das PCE entfaltet zwar seine verflüssigende Wirkung durch Adsorption auf den Oberflächen der Feststoffpartikel. Nach PLANK [113] verbleibt jedoch zunächst ein Teil der Moleküle von Fließmitteln auf PCE-Basis in der Lösung. Die dadurch verringerte OFS der Porenlösung ist vermutlich eine Ursache dafür, dass das plastische Schwinden nicht nur durch den SR sondern auch durch das PCE reduziert wurde.

Es ist davon auszugehen, dass die Konzentration der PCE-Moleküle in der Porenflüssigkeit im Laufe der Hydratation durch Adsorption auf den Feststoffoberflächen oder durch Einbau in die Reaktionsprodukte relativ schnell verringert wurde. Die OFS der Porenflüssigkeit stieg deshalb rasch wieder an. Dies war vermutlich auch beim SR in geringerem Umfang der Fall. Jedoch war seine Konzentration von vornherein höher. Zudem war wegen seiner hohen Wirksamkeit die Reduzierung der OFS der Porenflüssigkeit auch bei geringen Konzentrationen stärker ausgeprägt.

6.1.3 Selbstaustrocknung der SV-Mischungen

Die SV-Mischungen zeigten eine große Anfangsverformung, die wie bei den HF-Mischungen mit einer nur geringen Hydratation verbunden und bei den kalksteinmehlhaltigen Mischungen ausgeprägter war als bei der Mischung SV-PZ03 ohne Zusatzstoff (Bild 6.6).

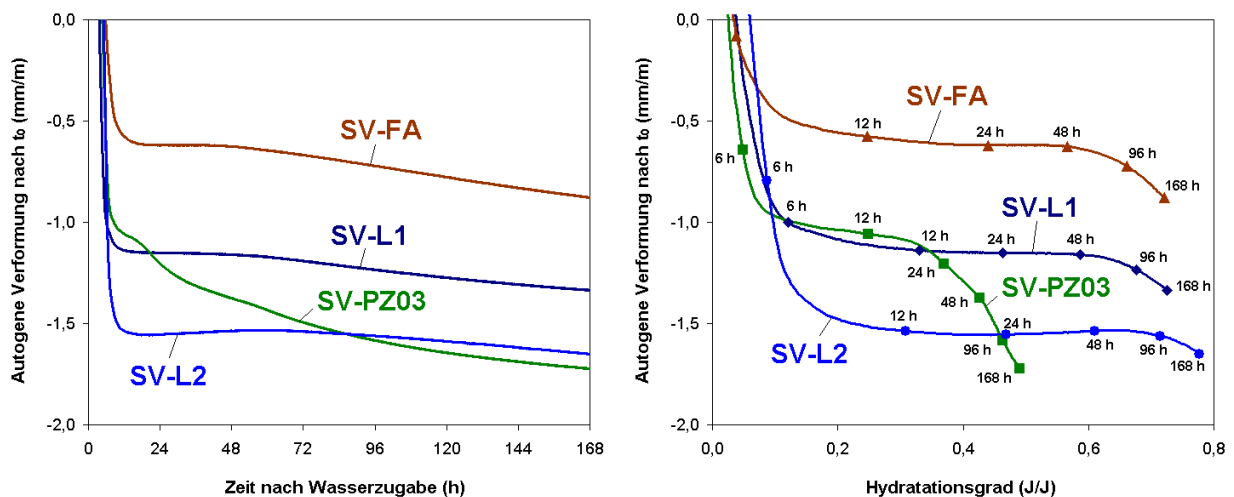


Bild 6.6: Autogene Verformungen der SV-Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit (links) und in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad (rechts)

Bei der flugaschehaltigen Mischung hingegen war die Anfangsverformung schwächer ausgeprägt. In den Abschnitten 5.2.3.1 und 5.2.4.2 wurde gezeigt, dass die Zugabe der Kalksteinmehle aufgrund ihrer Kristallisationskeimwirkung zu einer Beschleunigung der frühen Zementhydratation führte, während die Zugabe der SFA einen hydrationsverzögernden Einfluss hatte. Beim Erreichen des jeweiligen Temperaturmaximums gingen die Verformungskurven der SV-Mischungen in einen flacheren

mungskurven der SV-Mischungen in einen flacheren Verlauf über und im Zeitraum zwischen 24 und 48 Stunden wurde im Unterschied zu den HF-Mischungen bei ihnen trotz der fortschreitenden Hydratation zeitweise kein autogenes Schwinden bzw. autogenes Quellen beobachtet.

Der Hydratationsgrad auf der rechten Seite in Bild 6.6 wurde durch die auf den Zementgehalt bezogene Hydratationswärme berechnet und bildet somit den „Zementumsatz“ ab, der bei den zusatzstoffhaltigen SV-Mischungen höher war als bei der SV-Mischung ohne Zusatzstoff. In Abschnitt 5.2 wurde jedoch festgestellt, dass wegen des Verdünnungseffekts dabei insgesamt weniger Wasser für die Zementhydratation verbraucht wurde als bei Zementleimen ohne Zusatzstoff. Um festzustellen, wie sich dies auf die Selbst austrocknung auswirkte, wurde der kapillare Sättigungsgrad der SV-Mischungen berechnet (Bild 6.7). Dabei wurde angenommen, dass die Kalksteinmehle als inerte Füller vorliegen. Die in Abs. 5.2.3.2 dargestellten Ergebnisse ließen einen Rückschluss auf eine frühe puzzolanische Reaktion der SFA zu. Sie war jedoch von geringerem Umfang als die der Mikrosilica, so dass auch die SFA für die Berechnung des kapillaren Sättigungsgrades als inert angenommen wurde. Der Zement war somit der einzige reaktive Bestandteil. Die Formel für die Berechnung des kapillaren Sättigungsgrades der Mischungen mit inerten Zusatzstoffen, ihre Herleitung und eine tabellarische Übersicht über einzelne Werte des kapillaren Sättigungsgrades sind im Anhang B.2 wiedergegeben.

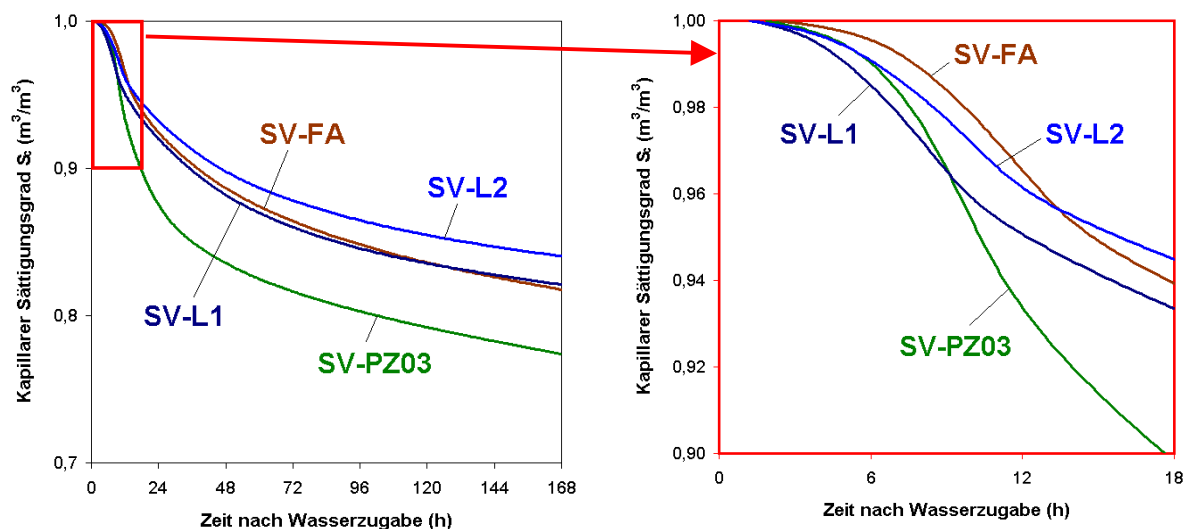


Bild 6.7: Kapillarer Sättigungsgrad der SV-Mischungen

Bild 6.7 zeigt auf der linken Seite, dass die hydrationsbedingte Selbst austrocknung bei den SV-Mischungen mit Zusatzstoff deutlich schwächer ausgeprägt war. Es ist deshalb zu vermuten, dass in diesem Zeitraum nur ein geringer Anstieg der kapillaren Zugspannungen erfolgte und durch autogenes Quellen überlagert wurde. Im Falle der Mischung SV-L2 wurde dies nach außen hin sichtbar. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen keinen Rückschluss auf die Ursachen des autogenen Quellens zu. Durch das relativ späte Auftreten des autogenen Quellens ist die Bildung des Trisulfats als Ursache jedoch unwahrscheinlich.

Der Ausschnitt auf der rechten Seite in Bild 6.7 zeigt den zeitlichen Verlauf des berechneten Sättigungsgrades der SV-Mischungen während der ersten 18 Stunden der Hydratation. Das

anfängliche Verformungsverhalten der Mischungen SV-L1 (große Anfangsverformung) und SV-FA (kleine Anfangsverformung) korrelierte gut mit der Selbstaustrocknung, die bei der Mischung SV-L1 am größten und bei der Mischung SV-FA am kleinsten war. Keine gute Übereinstimmung zwischen dem anfänglichen Verformungsverhalten und dem berechneten Sättigungsgrad wurde hingegen bei der Mischung SV-L2 erzielt. Diese Mischung wies zwar die größte Anfangsverformung aller Mischung auf. Jedoch ergab die Berechnung in diesem Zeitraum einen relativ hohen kapillaren Sättigungsgrad, so dass das Verformungsverhalten in diesem Fall nicht allein durch die Selbstaustrocknung erklärt werden kann.

Zwischen berechneter Kapillarporosität V_c/V_{tot} und den mit der Hg-Porosimetrie ermittelten Werten (Porenradius > 3 nm) bestand bei der Mischung SV-L1 eine gute Übereinstimmung (Bild 6.8). Bei der Mischung SV-FA waren die berechneten Werte allerdings durchweg niedriger als die gemessenen. Die Differenz vergrößerte sich mit zunehmendem Alter (abnehmende Kapillarporosität). Ursache war vermutlich die puzzolanische Reaktion der SFA, deren chemisches Schwinden als Beitrag zur Erhöhung der Kapillarporosität bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

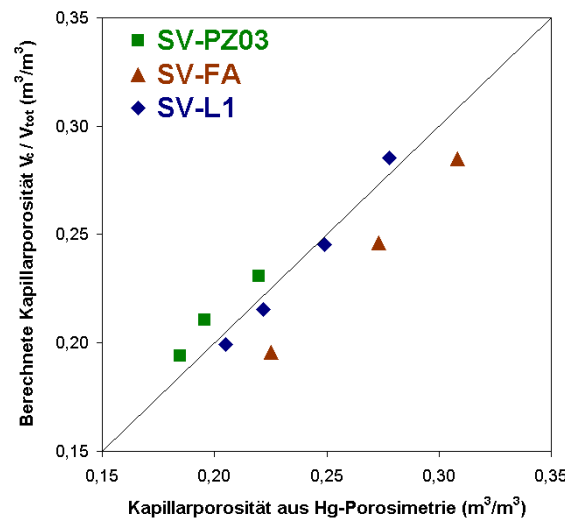


Bild 6.8: Vergleich zwischen der berechneten und der mit der Hg-Porosimetrie ermittelten Kapillarporosität der SV-Mischungen

6.2 Abschätzung der kapillaren Spannungen

Die durch die Selbstaustrocknung hervorgerufenen kapillaren Spannungen gelten als die Hauptursache des autogenen Schwindens (Abschnitt 3.3.4). Um die Plausibilität des Konzepts der Kapillarspannungen zu veranschaulichen, werden in diesem Abschnitt die in den untersuchten HF- und SV-Mischungen wirkenden Kapillarspannungen abgeschätzt und den gemessenen autogenen Verformungen gegenübergestellt.

Die Kapillarspannung σ_K kann nach dem Gesetz von *Laplace* (Gleichung 3.14) unter Annahme eines zylindrischen Porenmodells berechnet werden, wenn der Meniskusradius r_w und die Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit γ bekannt sind. Vereinfachend wurden hier der Gasdruck über dem Meniskus und der Benetzungswinkel der Porenflüssigkeit zu Null angenommen.

$$\sigma_K = \frac{2 \cdot \gamma}{r_w} \quad (\text{N/m}^2) \quad (6.3)$$

σ_K Kapillarspannung der Porenflüssigkeit (N/m²)

γ Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit (N/m)

r_w Meniskusradius (m)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, mit der die Meniskusradien mit Hilfe von experimentell ermittelten Porenstrukturdaten und des kapillaren Sättigungsgrads abgeschätzt werden können. Dabei wird vorausgesetzt, dass während der Hydratation, von den größten Poren ausgehend, immer kleinere Poren austrocknen. Der Meniskusradius lässt sich dann als Radius der größten noch mit Flüssigkeit gefüllten Poren bestimmen.

Bild 6.9 zeigt schematisch die angewandte Vorgehensweise. Zu erkennen ist eine typische, als Summenkurve dargestellte Porenradienverteilung einer Zementsteinprobe mit einem bestimmten Alter. In diesem Alter ist der Anteil des gesättigten Porenraums durch den aus dem Hydratationsgrad berechneten kapillaren Sättigungsgrad S_c bekannt, so dass der Meniskusradius r_w aus der Porenradienverteilung abgelesen werden kann.

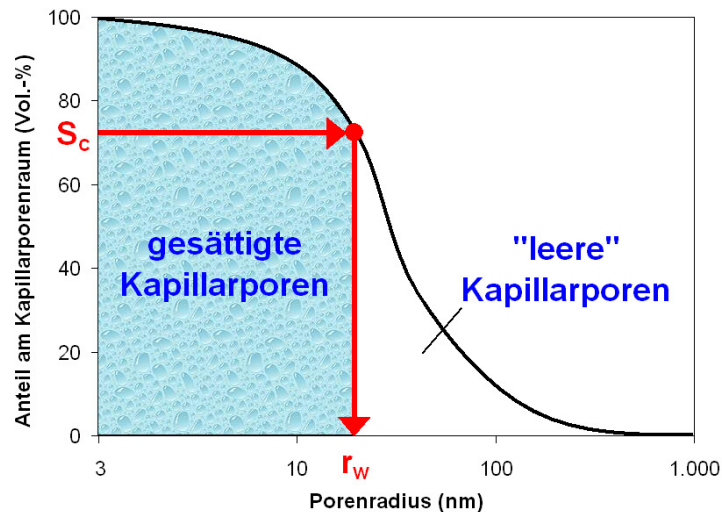


Bild 6.9: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung des Meniskusradius als Radius der größten noch mit Flüssigkeit gefüllten Poren

Die auf diese Weise zu diskreten Zeitpunkten bestimmten Meniskusradien sind beispielhaft für die Mischung PZ03 in Tabelle 6.1 wiedergegeben. Die entsprechenden Werte der übrigen HF- und SV-Mischungen befinden sich im Anhang D.4.

Tabelle 6.1: Hydratationsgrad, kapillarer Sättigungsgrad und Meniskusradius der Mischung PZ03 bei zunehmendem Alter

Alter	Hydratationsgrad J/J	kapillarer Sättigungsgrad Vol.-%	Meniskusradius nm
17 h	0,35	89,1	50,4
25 h	0,40	85,4	29,0
50 h	0,46	81,0	25,6
166 h	0,52	73,5	22,1

Bild 6.10 zeigt die mit dem Meniskusradius nach Gleichung 6.3 berechneten kapillaren Spannungen in der Mischung PZ03. Es ist zu erkennen, dass die Kapillarspannung stark von der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit abhängig ist. Diese wird durch die organischen Zusatzmittel aber auch durch gelöste Salze [89] verringert. Da sich die Zusatzmittel und die Ionenkonzentration in der Porenflüssigkeit während der Hydratation ständig verändert, ist davon auszugehen, dass auch ihre Oberflächenspannung dementsprechend variiert. Der Wert $\gamma = 40 \text{ mN/m}$ entsprach etwa der Oberflächenspannung der mit dem PCE gesättigten Lösungen (Abschnitt 6.1.2). Von LURA [89] wurde $\gamma = 55 \text{ mN/m}$ für die Oberflächenspannung einer Porenflüssigkeit mit gelösten Salzen angenommen. Bei reinem Wasser beträgt die Oberflächenspannung $\gamma = 73 \text{ mN/m}$.

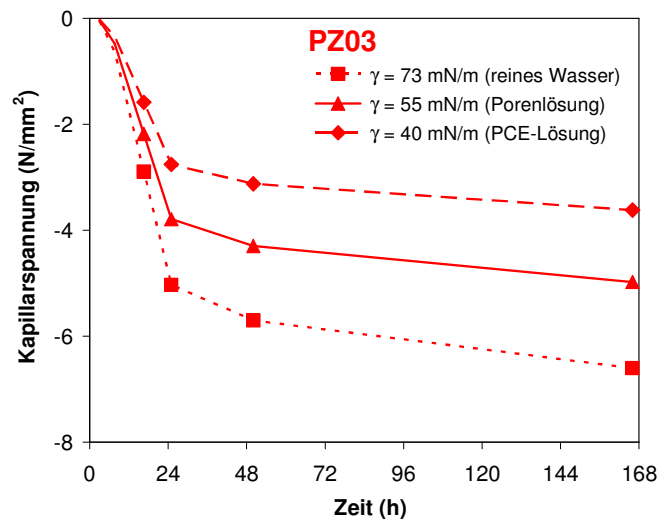


Bild 6.10: Kapillarspannung in Abhängigkeit von der OFS der Porenlösung in der Mischung PZ03

Da die Moleküle des PCE wahrscheinlich relativ schnell auf den Feststoffoberflächen adsorbieren und in die Reaktionsprodukte eingebaut werden, ist auch seine reduzierende Wirkung auf die Oberflächenspannung nur von begrenzter Dauer. Vereinfachend wurde deshalb für die weiteren Berechnungen eine im betrachteten Zeitraum konstante und für alle Mischungen gleiche Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit von $\gamma = 55 \text{ mN/m}$ angenommen.

Bei dem Vergleich zwischen den nach Gleichung 6.3 aus der Porenstruktur und aus der hydrationsbedingten Selbstaustrocknung berechneten Kapillarspannungen und den autogenen Verformungen ist eine relativ gute Korrelation festzustellen (Bild 6.11). Zu erkennen ist, dass die Kapillarspannungen bei den hochfesten Mischungen (PZ03 und PZ03-MS) innerhalb der ersten 48 Stunden sehr schnell ansteigen, was dem erhöhten autogenen Schwinden in diesem Zeitraum entspricht. Danach nehmen die Kapillarspannungen bei der Mischung PZ03 kaum noch zu, während bei der Mischung die Spannungen im Zeitraum zwischen 48 und 96 Stunden zunächst stagnieren, dann aber wegen der signifikanten Verfeinerung der Porenstruktur deutlich wieder deutlich zunehmen.

Bei den zusatzstoffhaltigen SV-Mischungen (SV-FA und SV-L1) sind die Kapillarspannungen zunächst relativ klein, was damit korreliert, dass im Zeitraum zwischen 24 und 48 Stunden kein Schwinden gemessen wurde und offenbar die Überlagerung durch autogenes Quellen

nach außen in Erscheinung treten konnte. Mit zunehmendem Alter steigen aber die Spannungen aufgrund der zunehmenden Verfeinerung der Porenstruktur kontinuierlich an, so dass das autogene Schwinden wieder in den Vordergrund rückte.

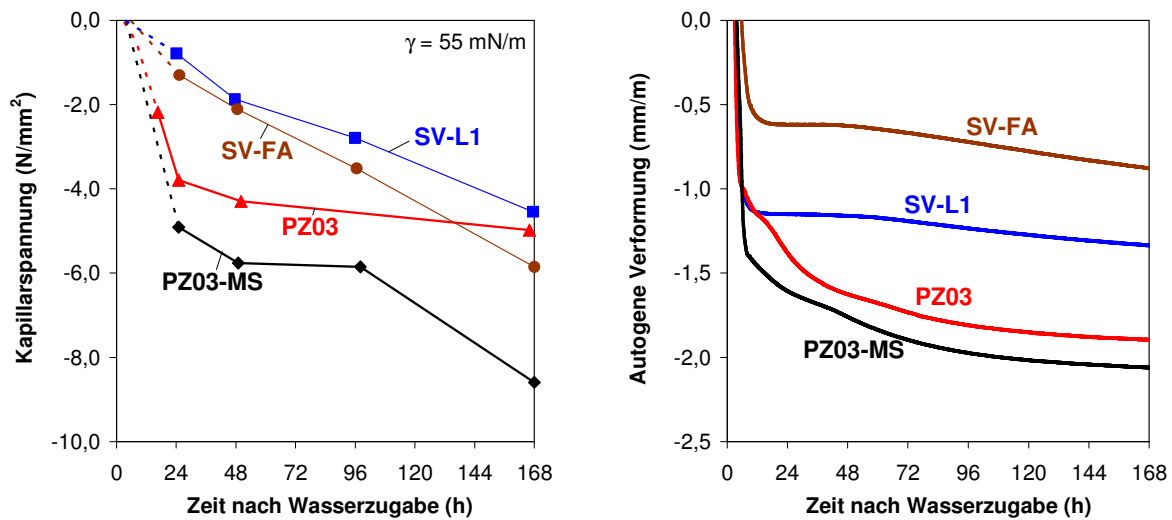


Bild 6.11: Kapillarspannung (links) und gemessene autogene Verformung (rechts) der HF- und SV-Mischungen.

6.3 Berechnung der elastischen Schwinddehnung

In diesem Abschnitt wird auf ein einfaches Modell zurückgegriffen, um die durch Kapillarspannungen verursachten elastischen Schwinddehnungen der HF- und SV-Mischungen zu berechnen und sie mit den gemessenen autogenen Verformungen zu vergleichen. Hiermit wird keinesfalls der Anspruch erhoben, autogene Verformungen vorherzusagen. Da zwei wesentliche autogene Phänomene außer Acht gelassen werden - autogenes Quellen und Kriechen - ist a priori keine exakte Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erwarten. Der Vergleich dient hier der Abschätzung des Einflusses der mechanischen Eigenschaften des Festkörpers auf die autogenen Verformungen.

Die durch Kapillarspannungen verursachte elastische Schwinddehnung eines porösen Festkörpers kann in Anlehnung an *BENTZ ET AL.* [16] mit Gleichung 6.4 berechnet werden. Die Kapillarspannungen wirken dabei nicht im gesamten Porenraum, sondern lediglich in den mit Porenflüssigkeit gefüllten Kapillarporen. Dies wird durch den kapillaren Sättigungsgrad S_c berücksichtigt (vgl. Abschnitt 0).

$$\varepsilon_{lin,el} = \frac{\varepsilon_{vol,el}}{3} = \frac{S_c \cdot \sigma_K}{3 \cdot E} \quad (m/m) \quad (6.4)$$

$\varepsilon_{lin,el}$ lineare elastische Dehnung (m/m)

ε_{vol} volumetrische elastische Dehnung (m^3/m^3)

S_c Kapillarer Sättigungsgrad (m^3/m^3)

σ_K Kapillarspannung in der Porenflüssigkeit (N/mm^2)

E Statischer E-Modul (N/mm^2)

Gleichung 6.4 gilt streng genommen nur für gesättigte ($S = 1$), linear elastische Stoffe. *LURA* [89] berechnete mit einem ähnlichen Modell jedoch näherungsweise das autogene Schwinden von Zementstein. Durch Messung der relativen Luftfeuchtigkeit in den Poren konnte er die wirkenden Kapillarspannungen nach dem Gesetz von Kelvin (Gleichung 3.15) berechnen. Einen ähnlichen Ansatz benutzte *KOENDERS* [75] zur Vorhersage des autogenen Schwindens von Zementstein. Als wirkende Kraft betrachtete er die Oberflächenspannung der wässrigen Adsorptionsschicht auf den Porenwänden.

Die elastischen Schwinddehnungen wurden iterativ berechnet (Gleichung 6.5). Neben dem kapillaren Sättigungsgrad (Gleichung 6.6) und der Kapillarspannung (Gleichung 6.7) wurde deshalb auch der E-Modul durch eine Funktion in Abhängigkeit des Hydratationsgrades α beschrieben (Gleichung 6.8).

$$\varepsilon_{\text{lin,el}} = \sum_i \frac{S_{c,i} \cdot \sigma_{K,i}}{3 \cdot E_i} \quad (\text{m/m}) \quad (6.5)$$

$$\text{mit } S_{c,i} = S_c \left(\alpha \left(\frac{t_i + t_{i-1}}{2} \right) \right) \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (6.6)$$

$$\sigma_{K,i} = \frac{\sigma_K(t_i) + \sigma_K(t_{i-1})}{2} \quad (\text{N/m}^2) \quad (6.7)$$

$$E_i = E \left(\alpha \left(\frac{t_i + t_{i-1}}{2} \right) \right) \quad (\text{N/m}^2) \quad (6.8)$$

Die Messwerte des E-Moduls wurden mit einem Ansatz nach *KRAUB* [79] (iBMB Modell R) approximiert (Gleichung 6.9). Dem Ansatz wurde zu Grunde gelegt, dass die Entwicklung des E-Moduls zum Zeitpunkt t_0 begann. Als t_0 wurde der Zeitpunkt des Maximums der gemessenen Verformungsgeschwindigkeit angenommen (Abs. 5.1.2, Tabelle 5.1). Der Geschwindigkeitsparameter wurde in Anlehnung an *KRAUB* [79] mit $n = 0,67$ gewählt. Die Parameter der Regressionsfunktionen sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

$$E(\alpha) = E(\alpha = 1) \cdot \left(\frac{\alpha - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)^n \quad (\text{N/mm}^2) \quad (6.9)$$

$E(\alpha=1)$ E-Modul bei vollständiger Hydratation (N/mm^2)

α Hydratationsgrad (J/J)

α_0 Beginn der Entwicklung des E-Moduls $\alpha_0 = \alpha(t_0)$ (J/J)

n Parameter zur Beschreibung der Geschwindigkeit der E-Modul-Entwicklung (-)

Tabelle 6.2: Parameter der Regression

Mischung	$E(\alpha=1)$ N/mm ²	α_0 J/J	n -
PZ03	29.000	0,024	0,67
PZ03-MS	33.000	0,014	0,67
SV-PZ03	32.000	0,025	0,67
SV-FA	21.500	0,034	0,67
SV-L1	24.500	0,037	0,67
SV-PZ03	32.000	0,025	0,67

In Abs. 5.3.1.2 wurde gezeigt, dass zwischen den HF-Mischungen kein wesentlicher Unterschied in der zeitlichen Entwicklung des E-Moduls bestand. Der Darstellung des E-Moduls in Abhängigkeit des Hydratationsgrades auf der linken Seite in Bild 6.12 ist zu entnehmen, dass die Mischungen SV-PZ03 und PZ03-MS im Vergleich zur Mischung PZ03 einen höheren E-Modul aufwiesen. Im Falle der mikrosilicahaltigen Mischung PZ03-MS ist dies auf das dichtere Gefüge zurückzuführen, das auch die Ursache dafür war, dass t_0 bei einem relativ niedrigen Hydratationsgrad auftrat.

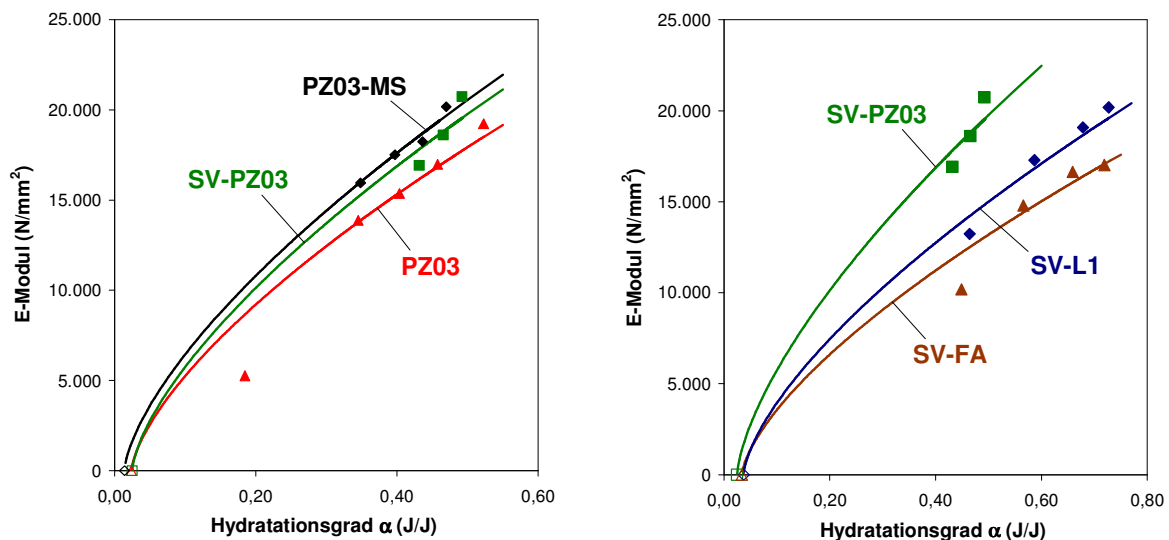


Bild 6.12: Statistischer E-Modul in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad und Approximation mit einem Ansatz nach KRAUB [79] der HF-Mischungen (links) und der SV-Mischungen (rechts)

In Abs. 5.3.1.3 wurde festgestellt, dass die Zugabe des Kalksteinmehls L1 im Gegensatz zur SFA nur einen geringen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung des E-Moduls hatte. Durch die Darstellung des E-Moduls in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad auf der rechten Seite in Bild 6.12 wird jedoch klar, dass der teilweise Austausch des Zements durch einen inerten oder weniger reaktiven Zusatzstoff durch eine erhöhte Zementhydratation kompensiert wird. Die nach Gleichung 6.5 berechneten elastischen Schwinddehnungen und die nach t_0 gemessenen spannungsinduzierenden autogenen Verformungen sind in Bild 6.13 dargestellt. Bei allen Mischungen sind die berechneten Verformungen sehr viel kleiner als die gemessenen. Insbesondere das starke Anfangsschwinden wird durch das Modell nicht erfasst.

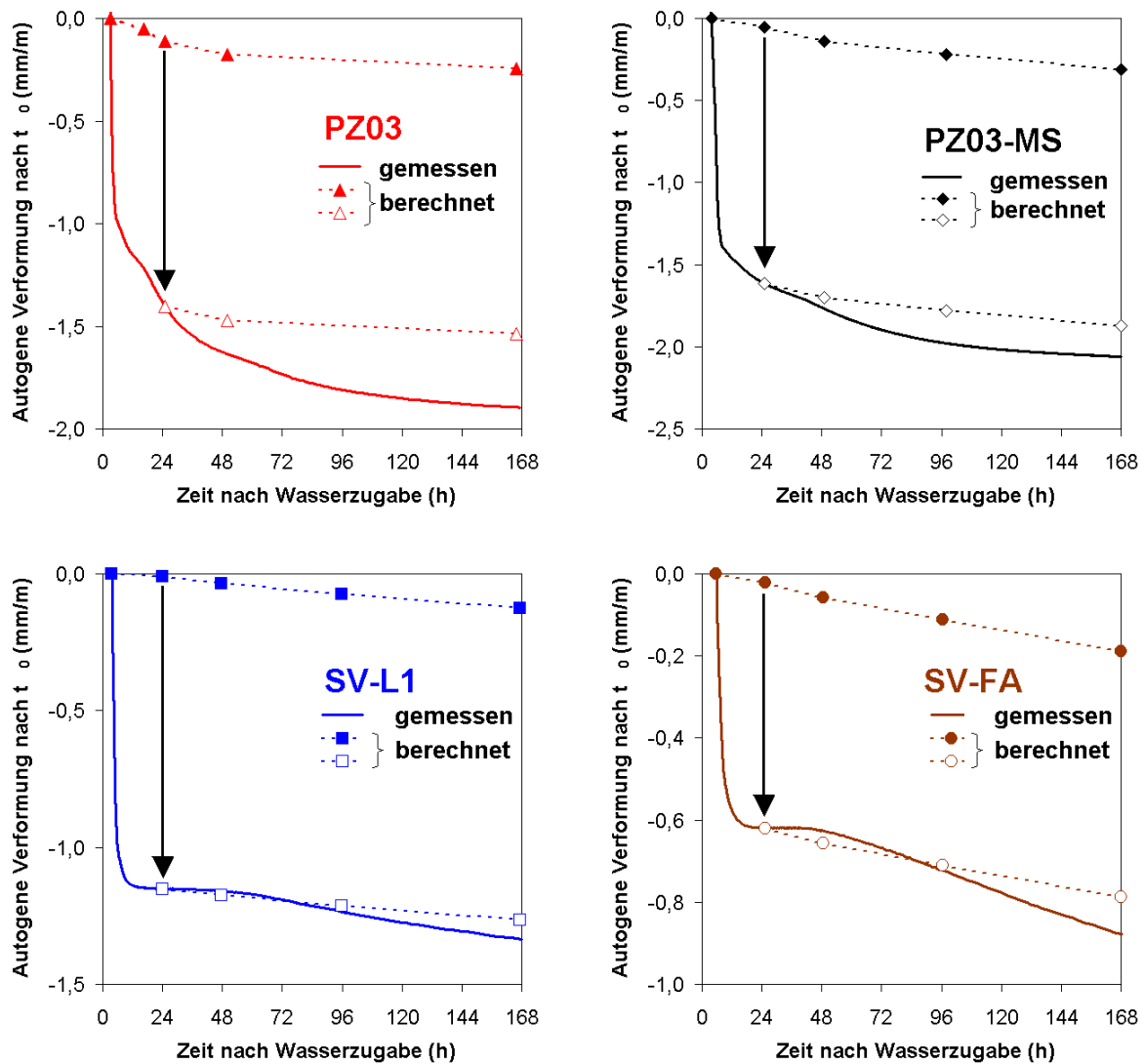


Bild 6.13: Vergleich zwischen den nach t_0 gemessenen autogenen Verformungen und den berechneten elastischen Schwinddehnungen

Aber auch zu späteren Zeitpunkten werden die Verformungen signifikant unterschätzt. In den Darstellungen in Bild 6.13 wurden die nach etwa einem Tag berechneten Verformungen, mit den gemessenen Verformungen gleichgesetzt. Die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Verformungen zeigt zwei Aspekte auf:

1. Die durch Kapillarspannungen hervorgerufenen elastischen Verformungen stellen nur einen Teil der gesamten autogenen Verformungen dar. Dass der junge Zementstein über ein hohes Kriechvermögen verfügt, zeigten nicht nur die Untersuchungen von *LURA* [89], sondern auch die von *HUA ET AL.* [56], die bei ihrem Modell, das ebenfalls auf einem Ansatz mit kapillaren Zugspannungen beruhte, die Kriechverformungen explizit durch eine Kriechfunktion berücksichtigten und dadurch zu besseren Ergebnissen gelangten. Dies bedeutet auf der anderen Seite, dass Zwangsspannungen deutlich zu hoch angenommen würden, wenn sie aus den gesamten autogenen Verformungen abgeleitet werden und das Kriech- bzw. Relaxationsvermögen keine Berücksichtigung findet.

Die große Diskrepanz zwischen der Berechnung und dem starken Anfangsschwinden lässt vermuten, dass der Zementstein in diesem Zeitraum über ein äußerst hohes Kriechvermögen verfügt und/oder der der Berechnung zu Grunde gelegte E-Modul deutlich zu hoch war. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass neben den Kapillarspannungen auch der abnehmende Spaltdruck (Abs. 3.3.3) zumindest in diesem frühen Stadium einen signifikanten Einfluss auf die autogenen Verformungen hatte.

2. Autogenes Schwinden wird durch autogenes Quellen überlagert, was bei der Vernachlässigung von letzterem zu einer Überschätzung des autogenen Schwindens führt. Dies wird besonders bei der Mischung SV-FA (Bild 6.13 unten rechts) deutlich, bei der im Zeitraum zwischen 24 und 85 Stunden das berechnete autogene Schwinden größer ist als das gemessene.

6.4 Schlussfolgerungen

In diesem Abschnitt wurden die in Kapitel 5 dargestellten Untersuchungsergebnisse über die Hydratation sowie die Entwicklung der Porenstruktur und des E-Moduls der Bindemittelleime genutzt, um die für die autogenen Verformungen in Frage kommenden Mechanismen bzw. die wirkenden Kräfte zu beurteilen. Grundlage dafür war die Verknüpfung der autogenen Verformungen mit dem aus der freigesetzten Hydratationswärme berechneten Hydratationsgrad, der die Reaktionskinetik der Bindemittel wiedergibt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das starke Anfangsschwinden sowohl bei den HF- als auch bei den SV-Mischungen mit einer nur geringen Hydratation verbunden war und dass der Hydratationsgrad als Maß für den „Wasserverbrauch“ alleine nicht ausreicht, um das autogene Verformungsverhalten der unterschiedlichen Bindemittelleime zu erklären.

Zur Beschreibung der Selbst austrocknung wurde deshalb der kapillare Sättigungsgrad eingeführt. Dieser wurde im Rahmen dieser Arbeit als das Verhältnis zwischen dem Volumen des Kapillarwassers und dem Gesamtvolumen der Kapillarporen als Funktion des Hydratationsgrades berechnet. Damit konnte gezeigt werden, dass die im Vergleich zu den zusatzstoffhaltigen SV-Mischungen zunächst größere Kapillarporosität der HF-Mischungen durch die Zementhydratation rasch verringert wurde. Dies war mit einer entsprechend hohen Selbst austrocknung verbunden, insbesondere bei Zugabe der Mikrosilica. Bei den zusatzstoffhaltigen SV-Mischungen war der aufgrund des höheren w/z-Werts größere Zementumsatz jedoch wegen des Verdünnungseffekts mit einem absolut betrachtet geringeren „Wasserverbrauch“ verbunden. Die Selbst austrocknung war deshalb bei diesen Mischungen schwächer ausgeprägt.

Das bei Zugabe des Schwindreduzierers (SR) verringerte autogene Schwinden konnte zum Teil auf die geringere Selbst austrocknung zurückgeführt werden. Maßgeblich verantwortlich war dafür jedoch die durch den SR langanhaltende Reduzierung der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit, was durch die Untersuchung der Wirkung des SR auf die Oberflächenspannung von wässrigen und alkalischen Lösungen bestätigt werden konnte. Auch das Fließmittel auf PCE-Basis zeigte diese Wirkung. Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass die zunächst in Lösung befindlichen PCE-Moleküle relativ schnell auf den Feststoffoberflächen adsorbieren und in die Reaktionsprodukte eingebaut werden, so dass sich der Einfluss des PCE im Wesentlichen auf das plastische Schwinden beschränkte.

Beim reinem Zementleim mit $w/z = 0,40$ und bei Zugabe des SR wurde im Zeitraum zwischen 7 und 12 bzw. 6 und 11 Stunden nach Wasserzugabe eine Längenzunahme beobach-

tet. Diese hing zum Teil mit der hydrationsbedingten Temperaturerhöhung der Probekörper zusammen. Ihr zeitliches Auftreten lässt jedoch vermuten, dass es sich dabei auch um autogenes Quellen handelte, das wahrscheinlich eine Folge des Kristallisationsdrucks war, der durch das behinderte Wachstum der Reaktionsprodukte (z.B. Trisulfat) hervorgerufen wurde. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei den zusatzstoffhaltigen SV-Mischungen gemacht. Anhand der durchgeführten Untersuchungen können keine Rückschlüsse auf die Ursachen gezogen werden. Durch das relativ späte Auftreten des autogenen Quellens (zwischen 1 und 3 Tagen nach Wasserzugabe) ist bei den zusatzstoffhaltigen SV-Mischungen die Bildung von Trisulfat als Ursache eher unwahrscheinlich.

Die in den HF- und SV-Mischungen wirkenden Kapillarspannungen wurden mit dem Gesetz von *Laplace* in Abhängigkeit des Meniskusradius berechnet. Hierfür wurde eine Methode entwickelt, bei der der Meniskusradius mit Hilfe der Porenradienverteilung und der kapillaren Sättigung ermittelt werden kann. Der Vergleich der berechneten Kapillarspannungen mit den gemessenen autogenen Verformungen zeigte eine relativ gute Korrelation.

Um den Einfluss des sich entwickelnden mechanischen Eigenschaften des Festkörpers auf die autogenen Verformungen abzuschätzen, wurden abschließend die elastischen Schwinddehnungen der HF- und SV-Mischungen berechnet. Der Vergleich mit den gemessenen autogenen Verformungen zeigte erwartungsgemäß, dass die berechneten Längenänderungen sehr viel kleiner sind. Es konnte somit festgestellt werden, dass auch die Bindemittelmatrix von Hochleistungsbetonen (HFB und SVB) im jungen Alter über ein hohes Kriechvermögen verfügt. Dies bedeutet, dass für eine zuverlässige Berechnung von Zwangsspannungen, die durch autogenes Schwinden induziert werden, das Kriech- bzw. Relaxationsverhalten berücksichtigt werden muss.

Eine besonders große Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen Verformungen trat beim Anfangsschwinden auf. Möglicherweise sind dafür nicht nur ein in diesem Zeitraum äußerst hohes Kriechvermögen sondern auch die unzureichenden Annahmen über die Steifigkeit des Zementsteins verantwortlich. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass in diesem frühen Stadium nicht nur kapillare Spannungen sondern auch andere Mechanismen, wie z.B. der abnehmende Spaltdruck, einen signifikanten Einfluss auf das autogene Schwinden haben.

7 Zusammenfassung

Bei Hochfesten Betonen werden trotz der für Normalbetone üblichen Nachbehandlung häufig Schäden im jungen Alter in Form einer Mikrorissbildung beobachtet. Diese Mikrorisse, die insbesondere bei Zugabe von Mikrosilica auftreten, sind größtenteils auf das autogene Schwinden der Bindemittelmatrix zurückzuführen. Die autogenen Verformungen der Bindemittelmatrix eines Betons, als deren Hauptursache die kapillaren Zugspannungen gelten, werden durch eine Vielzahl von Materialparametern beeinflusst. Bei Hochleistungsbetonen sind dies neben dem w/b-Wert vor allem Art und Gehalt der Zusatzstoffe und Zusatzmittel. Die autogenen Verformungen sind eng mit der Bildung der Reaktionsprodukte und der daraus resultierenden Selbst austrocknung, aber auch mit den sich insbesondere im jungen Alter stark verändernden Gefügeeigenschaften verknüpft.

In der Vergangenheit waren empirische Untersuchungen die Grundlage für einfache Stoffmodelle, die Eingang in Richtlinien und Normen gefunden haben, und ein „autogenes Schwindmaß“ in Abhängigkeit weniger charakteristischer Kennwerte, wie z.B. der Zementfestigkeitsklasse und der Betondruckfestigkeit, vorhersagen sollen. In der Praxis werden allerdings nicht selten erhebliche Abweichungen von den vorhergesagten Werten festgestellt. Ursache dafür ist die begrenzte Aussagekraft solcher einfachen Stoffmodelle, da sie die Komplexität des frühen autogenen Verformungsverhaltens von Hochleistungsbetonen im jungen Alter nur unzureichend abbilden.

Zur Erweiterung des Kenntnisstands wurde in dieser Arbeit deshalb ein Untersuchungsansatz verfolgt, der es ermöglichte, den Einfluss der gewählten Mischungsbestandteile und Mischungszusammensetzungen auf das autogene Verformungsverhalten der Bindemittelmatrix von hochfesten und selbstverdichtenden Betonen zu klären. Die gemessenen autogenen Verformungen wurden sowohl mit der Hydratation als auch mit der sich durch die Hydratation entwickelnden Porenstruktur und den mechanischen Eigenschaften des Festkörpers in Beziehung gesetzt. Dadurch konnten kausale Zusammenhänge beschrieben und die besonderen Eigenschaften der jungen Bindemittelmatrix abgebildet werden.

Die Grundlage bildete die Entwicklung einer Verformungsmessung, die zu einem frühestmöglichen Zeitpunkt zuverlässige und reproduzierbare Messdaten erfasst. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein lineares (Erfassung der Längenänderung) und ein volumetrisches System (Erfassung von Volumenänderungen) für die gestellte Messaufgabe weiterentwickelt und durch simultane Verformungsmessungen miteinander verglichen. Dabei wurden erhebliche Diskrepanzen zwischen den Messergebnissen der beiden Verfahren festgestellt, die im Wesentlichen durch Artefakte bei der volumetrischen Verformungsmessung verursacht wurden. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb das lineare Messverfahren herangezogen, dessen Reproduzierbarkeit in mehreren Messreihen gezeigt werden konnte. Eine aktive Kontrolle der Probekörpertemperatur erfolgte dabei nicht.

Mit dem gewählten linearen Messverfahren war es möglich, die Verformungen bereits kurze Zeit nach Herstellung der Bindemittelleime zu erfassen. Die Messergebnisse enthielten somit nicht nur Verformungen, die bei entsprechender Behinderung Zwangsspannungen induzieren. Sie enthielten auch plastische Verformungen, die vor der Erstarrung der Bindemittelleime auftreten und somit keinen Einfluss auf die Spannungsentwicklung haben. Zur Unterscheidung zwischen plastischen und spannungsinduzierenden Verformungen wurde der Zeitpunkt t_0 bestimmt, ab dem Zugspannungen in der Matrix übertragen werden können.

Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, bei der t_0 durch Analyse der gemessenen Verformungen ermittelt wird.

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bindemittelleimen mit $w/b < 0,4$ (eine Ausnahme bildete lediglich die Mischung mit Zugabe des Schwindreduzierers) erfolgte der größte Teil des spannungsinduzierenden autogenen Schwindens innerhalb weniger Stunden nach Wasserzugabe, was die Notwendigkeit einer möglichst frühzeitig beginnenden Verformungsmessung unterstreicht. Neu ist die Erkenntnis, dass auch bei Bindemittelleimen mit selbstverdichtenden Eigenschaften und hohem Zusatzstoffgehalt ein starkes Anfangsschwinden auftritt. Dies war insbesondere bei Zugabe der Kalksteinmehle der Fall. Entgegen bisheriger Untersuchungen wurde somit festgestellt, dass das autogene Schwindverhalten der Bindemittelmatrix von selbstverdichtenden Betonen dem der Bindemittelmatrix von hochfesten Betonen ähnelt, und das Potenzial für eine frühe Mikrorissbildung vorhanden ist.

Der Einfluss der Mischungsbestandteile und der Mischungszusammensetzung auf die Zementhydratation wurde systematisch mit thermoanalytischen Verfahren untersucht. Neben der Quantifizierung der Zementhydratation konnte abgeschätzt werden, in welchem Umfang die Reaktionen der puzzolanischen Zusatzstoffe zum Tragen kamen und sie dadurch die autogenen Verformungen beeinflussten. Die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen erlaubten einen Rückschluss auf das Hydratationsverhalten der Bindemittelmatrix von hochfesten und selbstverdichtenden Betonen, bei denen sich die verschiedenen Einflussgrößen überlagerten. Dadurch war es möglich, die hydratationsbedingte Selbst austrocknung der untersuchten Bindemittelleime abzuschätzen. Hierfür wurde ein Modell gebildet, mit dem die Sättigung des kapillaren Porenraums als Funktion des Hydratationsgrades berechnet werden kann. Die mit dem verwendeten Zementsteinmodell berechneten Kapillarporositäten standen dabei in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten.

Darüber hinaus wurden die durch die Selbst austrocknung hervorgerufenen Kapillarspannungen, die als Hauptursache des autogenen Schwindens gelten, abgeschätzt. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, mit der die Meniskusradien mit Hilfe der Porenradienverteilungen und der kapillaren Sättigung berechnet werden können. Es wurde festgestellt, dass die berechneten Kapillarspannungen gut mit dem beobachteten autogenen Schwindverhalten korrelierten.

Eine wesentliche Erkenntnis war, dass sich der Einfluss der weniger reaktiven Zusatzstoffe auf die Frühphase der Zementhydratation beschränkt. Die nachfolgende Zementhydratation ist wie bei Zementleimen ohne Zusatzstoff im Wesentlichen vom w/z -Wert abhängig. Ein höherer w/z -Wert führt zu einem höheren Zementumsatz. Dabei wird wegen des Verdünnungseffekts bei zusatzstoffhaltigen Mischungen jedoch insgesamt weniger Wasser für die Zementhydratation verbraucht, was eine geringere Selbst austrocknung zur Folge hat. Die Senkung des w/z -Werts führt generell zu einer beschleunigten Zementhydratation in den ersten Stunden nach der Wasserzugabe, die mit einer verstärkten Selbst austrocknung verbunden ist. Auf der anderen Seite erfolgen durch den rasch entstehenden Wassermangel ein früheres Abklingen der Reaktionen und eine nachfolgende Hemmung der Zementhydratation, so dass die Selbst austrocknung und die Kapillarspannungen im Vergleich zu Zementleimen mit höheren w/z -Werten relativ schnell stagnieren.

Ein weiteres hervorzuhebendes Ergebnis betrifft die Wirkungsweise der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Zusatzmittel. Sowohl das Fließmittel auf Polycarboxyla-

tether(PCE)-Basis als auch der Schwindreduzierer hatten eine hydrationsverzögernde Wirkung, die sich im Wesentlichen auf die Frühphase der Hydratation beschränkte und mit einer Erstarrungsverzögerung einherging. Für das bei Zugabe des Schwindreduzierers verringerte autogene Schwinden war maßgeblich die langanhaltende Reduzierung der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit und somit der kapillaren Spannungen verantwortlich. Dies konnte durch tensiometrische Untersuchungen von wässrigen und alkalischen Lösungen des Schwindreduzierers bestätigt werden. Auch das Fließmittel auf PCE-Basis zeigte diese Wirkung. Da die Konzentration der PCE-Moleküle in der Porenflüssigkeit aber relativ schnell verringert wurde, wurde dadurch nur das plastische Schwinden reduziert.

Beim reinen Zementleim mit $w/z = 0,40$ und bei Zugabe des Schwindreduzierers wurde temporär autogenes Quellen gemessen, das vermutlich eine Folge des Kristallisationsdrucks war, der durch das behinderte Wachstum der Reaktionsprodukte hervorgerufen wurde. Ein ähnliches Verformungsverhalten, jedoch zu einem späteren Zeitpunkt, wurde auch bei den zusatzstoffhaltigen Mischungen mit selbstverdichtenden Eigenschaften beobachtet. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass in diesem Zeitraum offenbar relativ niedrige Kapillarspannungen in den Probekörpern wirkten. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Mechanismen des autogenen Schwindens und des autogenen Quellens, die beide eine Folge der Hydratation sind, stets gleichzeitig auftreten und sich überlagern, wobei das autogene Schwinden mit zunehmender Selbst austrocknung in den Vordergrund rückt.

MS!!!

Abschließend erfolgte eine modellhafte Berechnung der durch Kapillarspannungen hervorgerufenen elastischen Schwinddehnungen. Der Vergleich mit den gemessenen autogenen Verformungen zeigte, dass auch die Bindemittelmatrix von Hochleistungsbetonen im jungen Alter über ein hohes Kriechvermögen verfügt. Für die Praxis bedeutet dies, dass eine zuverlässige Berechnung von Zwangsspannungen, die durch autogenes Schwinden induziert werden, nur möglich ist, wenn das Kriech- bzw. Relaxationsverhalten hinreichend genau berücksichtigt wird.

8 Ausblick

Es ist in dieser Arbeit gelungen, den Einfluss der verwendeten Mischungsbestandteile und Mischungszusammensetzungen auf die frühen autogenen Verformungen der Bindemittelmatrix von Hochleistungsbetonen zu erklären. Bei der Bearbeitung der Thematik sind jedoch Fragestellungen aufgetreten, die in dieser Arbeit nicht abschließend beantwortet werden konnten oder über den gesetzten Rahmen hinausgingen. Nach Ansicht des Autors bedürfen diese noch offenen Fragen weiterer Untersuchungen. Sie betreffen sowohl die Messtechnik als auch die Materialeigenschaften im sehr jungen Alter und deren Einfluss auf eine mögliche, durch Zwang induzierte Rissbildung sowie die Auswirkungen dieser Rissbildung auf die späteren Festbetoneigenschaften.

Verformungsmessung

Für die Abschätzung der Rissgefahr von Hochleistungsbeton im jungen Alter ist u.a. eine hinreichend genaue und zuverlässige Ermittlung des autogenen Schwindens erforderlich. Es ist deshalb äußerst unbefriedigend, dass mit verschiedenen Verfahren der Verformungsmessung unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden, so dass hierzu ein weiterer Forschungsbedarf besteht. Neben den Diskrepanzen zwischen linearer und volumetrischer Verformungsmessung betrifft dies auch den Einfluss der Probekörpergeometrie und der Temperatur sowie die Übertragbarkeit von Messungen an Bindemittelleimen auf den Beton.

Ein weiteres Problem besteht noch in der zuverlässigen Ermittlung des Wärmeausdehnungskoeffizienten α_T des jungen Zementsteins bzw. Betons, der sich innerhalb der ersten 24 Stunden hydrationsbedingt erheblich verändert. In diesen Zeitraum fällt bei Hochleistungsbetonen aufgrund der starken Wärmefreisetzung der Anstieg der Betontemperatur und die anschließende Abkühlung, die zu erhöhten Zwangsspannungen führt. Es ist deshalb von hoher Wichtigkeit, eine hinreichend genaue Kenntnis von α_T des jungen Betons zu erlangen. α_T kann durch Messung der Verformung, die sich bei Aufbringen einer Temperaturänderung ergibt, bestimmt werden. Üblicherweise sind für die zuverlässige Messung der Längen- oder Volumenänderung zum einen relativ große Probekörper notwendig, was eine ausreichend lange Erwärmungszeit erfordert, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Probekörper sicher zu stellen. Zum anderen muss eine relativ große Temperaturänderung aufgebracht werden. Große und lange anhaltende Temperaturänderungen haben aber einen signifikanten Einfluss auf die Hydrationsreaktionen sowie auf die Strukturbildung und verfälschen somit die Ergebnisse. Die Bestimmung von α_T ließe sich zumindest bei Zementstein verbessern, wenn die Probekörper „miniaturisiert“ und nur geringe Temperaturänderungen aufgebracht würden. Voraussetzung dafür ist eine Verformungsmessung, die in der Lage ist, die geringen Temperaturdehnungen zu erfassen. Hierfür bieten sich z.B. faseroptische Sensoren an, die Dehnungen $< 0,1 \mu\text{m/m}$ auflösen können. Steife Sensoren, wie z.B. Faser-Bragg-Gitter-Sensoren, sind wegen der geringen Festigkeit und Steifigkeit der jungen Zementsteinmatrix weniger geeignet. Der Einsatz flexibler Sensoren, die der Verformung der Zementsteinmatrix nur einen geringen Widerstand entgegensetzen und nahezu rückwirkungsfrei arbeiten, ist hier von Vorteil [54].

Zeitpunkt t_0 und Materialeigenschaften des Betons im sehr jungen Alter

Der Zeitpunkt t_0 , ab dem bestimmte Materialeigenschaften des Beton, wie z.B. Festigkeit und E-Modul, beginnen, messbare und für die Bemessung relevante Werte zu entwickeln, kann anhand statistisch abgesicherter Messdaten mit empirischen Regressionsansätzen extrapoliert werden. Auf diese Weise ist t_0 abhängig von der jeweils untersuchten Eigenschaft des Betons. Die Bestimmung der genannten Materialeigenschaften ist im sehr jungen Alter jedoch mit großen Messunsicherheiten verbunden, was die Zuverlässigkeit der Regression verringert. Auf der anderen Seite wird versucht, t_0 experimentell zu bestimmen. Die dafür eingesetzten direkten Methoden beziehen sich jedoch auf unterschiedliche mechanische Eigenschaften (z.B. das Auftreten der ersten Zugspannungen in einer sog. Temperatur-Spannungs-Prüfmaschine oder die Nadelpenetration, zur relativ willkürlich definierten Bestimmung der Erstarrungszeiten), während indirekte Methoden (z.B. Ultraschall-Laufzeit, elektrischer Widerstand oder Hydratationswärme) keine direkten Aussagen zu den strukturellen Eigenschaften des Betons zulassen. Dies trifft auch auf die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Bestimmung von t_0 zu.

In Anbetracht des bei Hochleistungsbetonen bereits im sehr jungen Alter stark ausgeprägten autogenen Schwindens und der dadurch zu erwartenden Zwangsspannungen sind deshalb zum einen grundlegende Untersuchungen erforderlich, die die Ergebnisse der unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung von t_0 korrelieren. Zum anderen müssen Methoden entwickelt werden, die die Entwicklung der mechanischen Materialeigenschaften des sehr jungen Betons direkt und reproduzierbar abbilden. Ein Schritt in diese Richtung könnte z.B. mit der Oszillationsrheologie erfolgen, mit der zerstörungsfrei rheologische Kenngrößen und strukturelle Veränderungen von viskoelastischen Stoffen erfasst werden können. Die zuverlässige Anwendung der Oszillationsrheometer ist aber zur Zeit noch auf Bindemittelleime und relativ niedrige Materialsteifigkeiten beschränkt.

Mechanismen der frühen Mikrorissbildung bei Zugabe von Mikrosilica

Insbesondere die Zugabe von Mikrosilica führt bei Hochfesten Betonen häufig zu einer Mikrorissbildung. Neben der puzzolanischen Reaktion der Mikrosilica ist eine schnelle Bildung von wasserreichem Silicagel und dessen anschließende Entwässerung zu erwarten. Aufgrund dieser beiden Reaktionsvorgänge existieren verschiedene Erklärungsansätze für den Mechanismus, der die beobachtete Mikrorissbildung verursacht. Neben den in dieser Arbeit genannten Erklärungen, die letztlich auf ein erhöhtes Schwinden abzielen, sind aber auch Quellvorgänge, ähnlich wie bei der Alkalikieselsäurereaktion, denkbar. Zur Vermeidung oder zumindest Reduzierung der durch Mikrosilica hervorgerufenen Schädigung durch Mikrorissbildung ist deshalb eine umfassendere Klärung der frühen Reaktionsvorgänge der Mikrosilica erforderlich. Möglicherweise lassen sich diesbezüglich weitergehende Erkenntnisse mit der H-NMR erzielen, mit der die Bindungsarten des Wassers unterschieden und deren Anteile quantifiziert werden können.

Vermeidung der durch autogenes Schwinden induzierten frühen Rissbildung

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass Zusatzmittel in Form von nichtionischen Tensiden das autogene Schwinden von Hochleistungsbetonen dauerhaft reduzieren können. Weiterer Forschungsbedarf besteht allerdings noch hinsichtlich ihrer Langzeitwirkung, möglicher Wechselwirkungen mit anderen Zusatzmitteln und insbesondere ihres Einflusses auf die

Festigkeitsentwicklung des Betons. Während die so genannte innere Nachbehandlung durch Zugabe von wassergesättigten Leichtzuschlägen oder Polymeren in der Regel mit einer dauerhaften Verminderung von Festigkeit und E-Modul des Betons verbunden ist, verfügen schwindreduzierende Zusatzmittel nach Ansicht des Autors über ein hohes Potenzial, eine frühe Rissbildung in Bauteilen aus Hochleistungsbetonen zu vermeiden, ohne Einbußen hinsichtlich der erwünschten mechanischen Eigenschaften in Kauf nehmen zu müssen.

Charakterisierung der durch autogenes Schwinden induzierten Risse und ihr Einfluss auf die Festbetoneigenschaften

Nur wenige Arbeiten befassten sich bisher direkt mit der Detektierung und Quantifizierung der durch frühes autogenes Schwinden induzierten Mikrorissbildung. Zu nennen sind *DELA & STANG* [35], *BISSCHOP ET AL.* [19] und *LURA ET AL.* [93]. Ein großes Problem besteht dabei stets in der Unterscheidung der tatsächlich durch autogenes Schwinden verursachten Risse von Schädigungen, die durch die erforderliche Probenpräparation (z.B. Trocknung und Sägen/Schleifen/Polieren) entstanden sind. Diese Artefakte lassen sich minimieren oder gänzlich vermeiden, wenn die Risse vor der Probenpräparation durch Intrusion von Harz [20] oder auch Gallium [93] stabilisiert werden. Die visuelle Charakterisierung der Rissbildung (optisch oder rasterelektronenmikroskopisch) ist jedoch immer eine zerstörende Prüfung, die an diskreten Zeitpunkten erfolgt, und keinen Aufschluss darüber gibt, wann genau und in welchem Umfang die Rissbildung stattgefunden hat. Der zerstörende Charakter solcher Untersuchungen macht es außerdem unmöglich, die weitere Entwicklung der beobachteten frühen Mikrorissbildung und ihren Einfluss auf die späteren Festbetoneigenschaften (mechanische Eigenschaften und Dauerhaftigkeit) direkt zu verfolgen. Aus diesem Grund sind zerstörungsfreie Prüfverfahren erforderlich, die eine kontinuierliche Charakterisierung und Quantifizierung der inneren Schädigung durch Mikrorissbildung ermöglichen. Erste viel versprechende Ergebnisse wurden diesbezüglich z.B. mit der Schallemissionsanalyse [74] erzielt. Mit der Mikro-Computertomographie steht ein bildgebendes Verfahren zur Verfügung, das zur zerstörungsfreien Schadensdiagnostik angewendet werden kann [150]. Die Auflösung dieses Verfahrens ist jedoch abhängig von der Probekörpergeometrie begrenzt.

Vorhersage von autogenen Verformungen bzw. Zwangsspannungen

Den Modellen, die in der jüngeren Vergangenheit genutzt wurden, um das autogene Schwinden von Zementleim oder Beton numerisch zu beschreiben, lag ausnahmslos das Konzept der kapillaren Spannungen zugrunde (z.B. [56], [89], [121]). Dem Autor ist bisher nur eine Arbeit bekannt [75], in der das autogene Schwinden von Zementstein in Abhängigkeit der Eigenschaften der Ausgangsstoffe durch Verknüpfung mit einer Hydratationssimulation [29] berechnet wurde. Keines dieser Modelle war jedoch in der Lage, eine wirkliche Vorhersage der autogenen Verformungen vorzunehmen. Dies liegt darin begründet, dass die für die Rechnung erforderlichen Parameter, wie z.B. die Porenstruktur, die innere relative Luftfeuchtigkeit oder der E-Modul für die jeweilige Mischung experimentell ermittelt und implementiert werden mussten. Zudem wurde autogenes Quellen in keinem, Kriechen nur in einem [56] der genannten Ansätze berücksichtigt. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge ist der Autor deshalb der Ansicht, dass eine zuverlässige Vorhersage autogener Verformungen zur Zeit noch nicht möglich ist.

Dennoch besteht die Aussicht, dass vorhandene numerische Hydratationssimulationen genutzt werden können, um nicht nur rein elastische Eigenschaften der damit generierten Mikrostrukturen von Zementstein zu bestimmen [137], sondern auch die viskosen Eigenschaften. Darüber hinaus bestehen Ansätze für die Berechnung der wirkenden Kräfte, die eine weitere Verbesserung der bisherigen Modelle zulassen [112].

9 Literatur

- [1] ACKER, P.: Swelling, shrinkage and creep: a mechanical approach to cement hydration. *Materials and Structures / Concrete Science and Engineering* 37 (2004), S. 237-243.
- [2] ALFES, C.: Hochfeste, verformungsarme Betone mit Silica-Staub. *Betonwerk + Fertigteil-Technik* 55 (1989), H. 11, S. 62-71.
- [3] ALONSO, M.T.: Hochfester Beton. 41. Forschungskolloquium des DAfStb, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 2002, S. 41-53.
- [4] BAGHABRA AL-AMOUDI, O.S.B.; ABIOLA, T.O.; MASLEHUDDIN, M.: Effect of superplasticizer on plastic shrinkage of plain and silica fume cement concretes. *Construction and Building Materials* (2005), angenommen zur Veröffentlichung (online erhältlich seit 04-2005).
- [5] BALOUGH, A.: New Admixtures Combats Concrete Shrinkage. *Concrete Construction*, July 1996.
- [6] BANGHAM, D.H.; FAKHOURY, N.: The swelling of charcoal. *Proceedings of the Royal Society of London, CXXX* (1931) Series A, S. 81-89.
- [7] BARCELO, L.; BOIVIN, S.; RIGAUD, S.; ACKER, P.; CLAVAUD, B.: Linear vs. volumetric autogenous shrinkage measurement: Material behaviour or experimental artefact? In: PERSSON, B. & FAGERLUND, G. (Hrsg.): *Proceedings of the Second International Research Seminar on Self-Desiccation and its Importance in Concrete Technology*, Lund, 1999, S. 109-125.
- [8] BARCELO, L.: Chemical shrinkage. In: BENTUR, A. (Hrsg.): *Early Age Cracking in Cementitious Systems, Report of RILEM Technical Committee 181-EAS*. Bagneux: RILEM Publications, 2003, S. 21-25.
- [9] BARCELO, L.; MORANVILLE, M.; CLAVAUD, B.: Autogenous shrinkage of concrete: a balance between autogenous swelling and self-desiccation. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), S. 177-183.
- [10] BAROGHEL-BOUNY, V. & AİTCIN, P.-C. (Hrsg.): *International RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete "Shrinkage 2000"*, Paris, 2000. Cachan: RILEM Publications, 2000.
- [11] BAROGHEL-BOUNY, V. & KHEIRBEK, A.: Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes – microstructural interpretations. In: BAROGHEL-BOUNY, V. & AİTCIN, P.-C. (Hrsg.): *International RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete "Shrinkage 2000"*, Paris, 2000. Cachan: RILEM Publications, 2000. S. 115-141.
- [12] BAŽANT, Z.P. & WITTMANN, F.H.: *Creep and shrinkage in concrete structures*. New York: John Wiley & Sons, 1982.
- [13] BENTUR, A. (Hrsg.): *Early Age Cracking in Cementitious Systems, Report of RILEM Technical Committee 181-EAS: Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems*. Bagneux: RILEM Publications, 2003.
- [14] BENTZ, D.P.: *A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Program. I. Hydration Rate, Heat of Hydration, and Chemical shrinkage*. NIST Internal Report 5756 (11/1995), Gaithersburgh, MD, USA.

-
- [15] BENTZ, D.P. & REMOND, S.: Incorporation of Fly Ash into a 3-D Cement Hydration Microstructure Model. NIST Internal Report 6050 (08/1997), Gaithersburgh, MD, USA.
- [16] BENTZ, D.P.; GARBOCZI, E.J.; QUENARD D.A.: Modelling Drying Shrinkage in Reconstructed Porous Materials: Application to Porous Vycor Glass. *Mod. and Sim. in Mater. Sci. and Eng.* 6 (1998), 211-236.
- [17] BENTZ, D.P.; GEIKER, M.R.; HANSEN, K.K.: Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), S. 1075-1085.
- [18] BENTZ, D.P. & JENSEN, O.M.: Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking. *Cement and Concrete Composites* 26 (2004), S. 677-685.
- [19] BISSCHOP, J.; LURA, P.; MIER, J. VAN: Shrinkage Microcracking in Cement-Based Materials with low Water-Cement Ratio. In: KOVLER, K. & BENTUR, A. (Hrsg.): *Proceedings of the International RILEM Conference on Early Age Cracking in Cementitious Systems "EAC'01"*, Haifa, 2001. Cachan: RILEM Publications, 2002, S. 79-88.
- [20] BISSCHOP, J. & MIER, J. VAN: How to study drying shrinkage microcracking in cement-based materials using optical and scanning electron microscopy? *Cement and Concrete Research* 32 (2002), S. 279-287.
- [21] BJØNTEGAARD, Ø. & SELLEVOLD, E.J.: Interaction between thermal dilation and autogenous deformation in high-performance concrete. In: BAROGHEL-BOUNY, V. & AİTCIN, P.-C. (Hrsg.): *International RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete "Shrinkage 2000"*, Paris, 2000. Cachan: RILEM Publications, 2000.
- [22] BJØNTEGAARD, Ø.; HAMMER, T.A.; SELLEVOLD, E.J.: On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete. *Cement and Concrete Composites* 26 (2004), S. 427-435.
- [23] BJØNTEGAARD, Ø.; HAMMER, T.A.; SELLEVOLD, E.J.: Response to discussion of the paper: "On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete" (*Cement and Concrete Composites* 26 (2004), S. 427-435 [22]), by LURA & JENSEN (*Cement and Concrete Composites* 27 (2005), S. 854-856 [92]). *Cement and Concrete Composites* 27 (2005), S. 857-858.
- [24] BONAVETTI, V.L. & IRASSAR, E.F.: The effect of stone dust content in sand. *Cement and Concrete Research* 24 (1994), H. 3, S. 580-590.
- [25] BONAVETTI, V.L.; RAHHAL, V.F.; IRASSAR, E.F.: Studies on the carbaluminate formation in limestone filler-bended cements. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), S. 853-859.
- [26] BOULAY, C.: Determination of coefficient of thermal expansion. In: BENTUR, A. (Hrsg.): *Early Age Cracking in Cementitious Systems, Report of RILEM Technical Committee 181-EAS: Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems*. Bagneux: RILEM Publications, 2003, S. 217-224.
- [27] BRANDES, C.: *Betontechnologische Möglichkeiten zur Reduzierung des autogenen Schwindens*. 38. Forschungskolloquium des DAfStb, TU München, 2000.
- [28] BREITENBÜCHER, R.: Selbstverdichtender Beton. *Beton* 51 (2001), H. 9, S. 496-499.

- [29] BREUGEL, K. VAN: Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials. Dissertation, Technische Universität Delft, Delft, Niederlande, 1991.
- [30] CHARRON, J.-P.; MARCHAND, J.; BISSONETTE, B.: Early deformations of hydrating cement systems: Comparison of linear and volumetric shrinkage measurements. In: KOVLER, K. & BENTUR, A. (Hrsg.): Proceedings of the International RILEM Conference on Early Age Cracking in Cementitious Systems "EAC'01", Haifa 2001. Cachan: RILEM Publications, 2002, S. 245-256.
- [31] CHATTERJI, S.: Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO. Cement and Concrete Research 25 (1995), H. 1, S. 51-56.
- [32] COOK, R.A. & HOVER, K.C.: Mercury porosimetry of hardened cement pastes. Cement and Concrete Research 29 (1999), H. 6, S. 933-943.
- [33] CZERNIN, W.: Über die Schrumpfung des erhärteten Zements. Zement – Kalk – Gips 9 (1956), H. 12, S. 525-530.
- [34] DELA, B.F.: Eigenstresses in hardening concrete. Dissertation, Technische Universität von Dänemark, Lyngby, 2000.
- [35] DELA, B.F. & STANG, H.: Two-dimensional analysis of crack formation around aggregates in high-shrinkage cement pastes. Engineering Fracture Mechanics 65 (2000), S. 149-164.
- [36] DROLL, K.: Einfluss von Zusatzstoffen auf die rheologischen und mechanischen Eigenschaften von UHFB. In: KÖNIG, G.; HOLSCHEMACHER, K.; DEHN, F. (Hrsg.): Ultrahochfester Beton – Innovationen im Bauwesen, Beiträge aus Praxis und Wissenschaft. Berlin: Bauwerksverlag 2003, S. 25-44.
- [37] FELDMAN, R.F. & SEREDA, P.J.: A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption length change and mechanical properties. Materials and Structures 1 (1968), H. 6, S. 509-520.
- [38] FERRARIS, C.F. & WITTMANN F.H.: Shrinkage mechanisms of hardened cement paste. Cement and Concrete Research 17 (1987), H. 3, S. 453-464.
- [39] FLEIG, M.: Zusatzmittel für die kalte Jahreszeit. Fachseminar Beton für alle Wetter, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, 2005.
- [40] FOLLIARD, K.J. & BERKE, N.S.: Properties of high-performance concrete containing shrinkage-reducing admixtures. Cement and Concrete Research 27 (1997), H. 9, S. 1357-1364.
- [41] FUJI, K.; KONDO, W.; WATANABE, T.: Über die Hydratation von Portlandzement sofort nach dem Anmachen. Zement – Kalk – Gips 23 (1970), H. 2, S. 72-79.
- [42] Fraay, A.L.A.: Fly ash a pozzolan in concrete. Dissertation, Technische Universität Delft, Delft, Niederlande, 1990.
- [43] GHOSE, A. & PRATT, P.L.: Studies of the Hydration Reactions and Microstructure of Cement-Flyash Pastes. In: DIAMOND, S. (Hrsg.): Effects of Flyash Incorporation in Cement and Concrete. Proc. Symposium N Annual Meeting, Boston, 1981, S. 82-91.

-
- [44] GRAN, H.C. & HANSEN, E.W.: Exchange Rates of Ethanol with Water in Water-Saturated Cement Pastes Probed by NMR. *Advanced Cement Based Materials* 8 (1998), H. 3-4, S. 108-117.
- [45] GRUBE, H.: Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile. *Schriftenreihe der Zementindustrie*, Heft 52/1991. Düsseldorf: Beton-Verlag 1991.
- [46] GRÜBL, P. & LEMMER, C.: Prüfung und Verarbeitung von SVB. In: *Sachstandbericht - Selbstverdichtender Beton (SVB)*. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Heft 516. Berlin: Beuth Verlag 2001, S. 32-42.
- [47] GRUTZECK, M.W.; ATKINSON, S.; ROY, D.M.: Mechanism of Hydration of Condensed Silica Fume in Calcium Hydroxide Solutions. *Proceedings of the Canmet/ACI First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume and Other By-Products in Concrete*, Vol. 2, Detroit, 1983, S. 643-664.
- [48] GUTTERIDGE, W.A. & DALZIEL, J.A.: Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: Part I: A fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research* 20 (1990), H. 5, S. 778-782.
- [49] HÄRDTL, R.: Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften. *Dissertation*, RWTH Aachen, 1995. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 448. Berlin: Beuth Verlag, 1995.
- [50] HAMMER, T.A.; BJØNTEGAARD, Ø.; SELLEVOLD, E.J.: Measurement Methods for Testing of Early Age Autogenous Strain. In: BENTUR, A. (Hrsg.): *Early Age Cracking in Cementitious Systems*, RILEM Report 25 of TC 181-EAS. Bagneux: RILEM Publications 2003, S. 207-215.
- [51] HAN, J.; ZHANG, X.; LI, Y.: Study on shrinkage of concrete with slag composite admixture. In: BAROGHEL-BOUNY, V. & AÏTCIN, P.-C. (Hrsg.): *International RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete "Shrinkage 2000"*, Paris, 2000. Cachan: RILEM Publications, 2000. S. 155-160.
- [52] HELSING-ATLASSI, E.: A quantitative thermogravimetric study on the nonevaporable water in mature silica fume concrete – Influence of carbonation and moisture conditions. *Dissertation*, Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden, 1993.
- [53] HENNING, O. & KNÖFEL, D.: *Baustoffchemie: eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*. 5. aktual. Auflage. Berlin: Verlag für Bauwesen, 1997.
- [54] HILLEMEIER, B.; WAGENKNECHT, E.; FONTANA, P.; HABEL, W.; HOFMANN, D.: *Faseroptische Sensoren für die rückwirkungsfreie Messung von Mikroverformungen mineralischer Systeme bei beginnender Festigkeitsentwicklung und unter Zwang*. TU Berlin / Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Forschungsbericht, Berlin, 2004.
- [55] HOFMANN, T.: *Frühschwinden von Zementpasten: Entwicklung und Referenzierung eines Volumendilatometers*. Diplomarbeit, TU Berlin, Berlin, 2001.
- [56] HUA, C.; ACKER, P.; EHRLACHER, A.: Analysis and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste – I Modelling at macroscopic scale. *Cement and Concrete Research* 25 (1995), H. 7, S. 1457-1468.
- [57] HÜTTL, R. & HILLEMEIER, B.: *Hochleistungsbeton – Beispiel Säureresistenz. Betonwerk + Fertigteil-Technik* (2000), H. 1, S. 52-60.

- [58] HÜTTL, R.: Der Wirkungsmechanismus der Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000.
- [59] IGARASHI, S.; KUBO, H.R.; KAWAMURA, M.: Long-term volume changes and microcracks formation in high strength mortars. *Cement and Concrete Research* 30 (2000), S. 943-951.
- [60] IGARASHI, S.; BENTUR, A.; KOVLER, K.: Autogenous shrinkage and induced restraining stresses in high-strength concretes. *Cement and Concrete Research* 30 (2000), S. 1701-1707.
- [61] IPACS - Improved Production of Advanced Concrete Structures, Abschlussbericht zum Forschungsprojekt Brite EuRam. Herausgegeben von der Luleå University of Technology, Luleå, Schweden, 2001.
- [62] Japan Concrete Institute – Committee Report. Technical Committee on Autogenous Shrinkage of Concrete, Japan Concrete Institute, 1998. In: TAZAWA, E.-I. (Hrsg.): *Autogenous Shrinkage of Concrete. Proceedings of the International Workshop "Autoshrink '98"*, Hiroshima, 1998. London: E & FN SPON, 1999.
- [63] JENNINGS, H.M. & PRATT, P.L.: An experimental argument for the existence of a protective layer membrane surrounding Portland cement during the induction period. *Cement and Concrete Research* 9 (1979), H. 4, S. 501-506.
- [64] JENNINGS, H.M.; DALGLEISH, B.J.; PRATT, P.L.: Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques. *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), H. 10, S. 567-572.
- [65] JENNINGS, H.M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research* 30 (2000), S. 101-116.
- [66] JENSEN, O.M.: Thermodynamic Limitation of Self-desiccation. *Cement and Concrete Research* 25 (1995), S. 157-164.
- [67] JENSEN, O.M. & HANSEN, P.F.: A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste. *Materials and Structures* 28 (1995), S. 406-409.
- [68] JENSEN, O.M. & HANSEN, P.F.: Autogenous Deformation and Change of the Relative Humidity in Silica Fume-Modified Cement Paste. *ACI Materials Journal* 93 (1996), H. 6, S. 539-543.
- [69] JENSEN, O.M.: Influence of cement composition on autogenous deformation and change of the relative humidity. In: BAROGHEL-BOUNY, V. & AÏTCIN, P.-C. (Hrsg.): *International RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete "Shrinkage 2000"*, Paris, 2000. Cachan: RILEM Publications, 2000. S. 143-153.
- [70] JENSEN, O.M. & HANSEN, P.F.: Water-entrained cement-based materials – I. Principles and theoretical background. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), S. 647-654.
- [71] JENSEN, O.M. & HANSEN, P.F.: Water-entrained cement-based materials – II. Principles and theoretical background. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), S. 647-654.
- [72] JENSEN, O.M. & HANSEN, P.F.: Autogenous deformation and RH-change in perspective. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), S. 1859-1865.

-
- [73] JUSTNES, H.; REYNIERS, B.; SELLEVOLD, E.J.: An Evaluation of Methods for Measuring Chemical Shrinkage of Cementitious Pastes. *Nordic Concrete Research* 14 (1994), H.1, S. 45-61.
- [74] KIM, B. & WEISS, W.J.: Using acoustic emission to quantify damage in restrained fiber-reinforced cement mortars. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), S. 207-214.
- [75] KOENDERS, E.A.B.: Simulation of Volume Changes in Hardening Cement-Based Materials. Dissertation, Technische Universität Delft, Delft, Niederlande, 1997.
- [76] KÖNIG, R. & WAGNER, J.P.: Mikrosilika. Produktinformation Fa. Woermann.
- [77] KOKUBU, M.: Fly-Ash and Fly-Ash Cement. Proceedings of the Symposium V-ISCC. Admixtures and Special Cements, Tokio, 1968, S. 1-105.
- [78] KOVLER, K. & BENTUR, A. (Hrsg.): International RILEM Conference on Early Age Cracking in Cementitious Systems "EAC'01", Haifa, 2001. Cachan: RILEM Publications, 2002.
- [79] KRAUß, M.: Probabilistischer Nachweis der Wirksamkeit von Maßnahmen gegen frühe Trennrisse in massigen Betonbauteilen. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2004.
- [80] KRELL, J.: Die Konsistenz von Zementleim, Mörtel und Beton und ihre zeitliche Veränderung. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 46/1985. Düsseldorf: Beton-Verlag 1985.
- [81] KRONLÖF, A.; LEIVO, M.; SIPARI, P.: Experimental study on the basic phenomena of shrinkage and cracking of fresh mortar. *Cement and Concrete Research* 25 (1995), H. 8, S. 1747-1754.
- [82] LANGAN, B.W.; WENG, K.; WARD, M.A.: Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 32 (2002), S. 1045-1051.
- [83] LAX, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 1 Makroskopische und physikalische Eigenschaften. Springer Verlag 1967.
- [84] LE CHATELIER, H.: Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments. *Bull. Soc. Encour. Ind. Natl.* V, 5th series, S. 54-57.
- [85] LINGLING, X. & MIN, D.: Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), S. 1480-1485.
- [86] LOCHER, F.W.: Volumenänderungen bei der Zementerhärtung. *Zement und Beton* 85.86 (1975), S. 22-25.
- [87] LOCHER, F.W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S.: Erstarren von Zement, Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung. *Zement – Kalk – Gips* 29 (1976), H. 10, S. 435-442.
- [88] LUDWIG, N.C. ET AL.: *Journal of the American Concrete Institute* (1956), S. 673-687.
- [89] LURA, P.: Autogenous Deformation and internal Curing of Concrete. Dissertation, Technische Universität Delft, Delft, Niederlande, 2003.
- [90] LURA, P.; JENSEN, O.M.; VAN BREUGEL, K.: Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), S. 223-232.

- [91] LURA, P. & BISSCHOP, J.: On the origin of eigenstresses in lightweight aggregate concrete. *Cement and Concrete Composites* 26 (2004), S. 445-452.
- [92] LURA, P. & JENSEN, O.M.: Discussion on: BJØNTEGAARD, Ø.; HAMMER, T.A.; SELLEVOLD, E.J.: On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete. (*Cement and Concrete Composites* 26 (2004), S. 427-435 [22]). *Cement and Concrete Composites* 27 (2005), S. 854-856.
- [93] LURA, P.; GUANG, Y.; TANAKA, K.; JENSEN, O.M.: Microcrack detection in high-performance cementitious materials. *Proceedings of the 4th Seminar on Self-desiccation and it's Importance in Concrete Technology*. Gaithersburgh (MD), USA, 2005, S. 165-178.
- [94] LYNAM, C.G.: *Growth and Movement in Portland Cement Concrete*. London: Oxford University Press, 1934, S. 26-27.
- [95] MAIBAUM, C. & HÜTTL, R.: Neuer Zusatzstoff für Hochleistungsbetone. *Beton* (2004), H. 3, S. 132-133.
- [96] MARSH, B.K. & DAY, R.L.: Pozzolan and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research* 18 (1988), H. 2, S. 301-310.
- [97] MAULTZSCH, M.: Die thermogravimetrische Analyse (TGA) in der Materialprüfung kunststoffmodifizierter Zementmörtel. *Materialprüfung* 30 (1988), H. 5, S. 157-161.
- [98] MENG, B.: Abschlussbericht PIUS-Projekt. Teilprojekt „Besondere Aspekte der Reaktivität von Hüttensand und der Hydratation hüttensandhaltiger Zemente. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, 2001.
- [99] MENG, B. & WIENS, U.: Wirkung von Puzzolanen bei extrem hoher Dosierung – Grenzen der Anwendbarkeit. Tagungsbericht der 13. Internationalen Baustofftagung (i-bausil), Band 1. Weimar, 1997, S. 175-186.
- [100] MIYAZAWA, S. & TAZAWA, E.: Autogenous shrinkage and drying shrinkage of high-strength concrete. *Proceedings of the 5th International Symposium on Utilization of High-Strength / High-Performance Concrete*. Sandefjord, 1999, S. 1254-1263.
- [101] MOUNANGA, P.; KHELIDJ, A.; LOUKILI, A.; BAROGHEL-BOUNY, V.: Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research* 34 (2004), S. 255-265.
- [102] NAGATAKI, S. & GOMI, H.: Expansive admixtures (mainly ettringite). *Cement and Concrete Composites* 20 (1998), S. 163-170.
- [103] NEVILLE, H.A. & JONES, H.C.: The study of hydration changes by a volume-change method. *Colloid Symp. Monogr. VI*, 1928, S. 309-318.
- [104] OKAMURA, H. & OZAWA, K.: Mix Design for Self-Compacting Concrete. *Concrete Library of JSCE* 25 (1995), S. 107-120.
- [105] OKAZAWA, S.; UMEZAWA, K.; TANAKA, Y.: A New Polycarboxylate Based Polymer: Physical Properties of Concrete. *Proceedings of Concrete 2000: Economic and durable construction through excellence*, Vol. 2, University of Dundee, 1993.
- [106] PAILLÈRE, A.M.; BUIL, M.; SERRANO, J.J.: Effect of Fibre Addition on the Autogenous Shrinkage of Silica Fume Concrete. *ACI Materials Journal* 87 (1990), S. 82.

-
- [107] PÉRA, J.; HUSSON, S.; GUILHOT, B.: Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites* 21 (1999), S. 99-105.
- [108] PERSSON, B. & FAGERLUND, G. (Hrsg.): International Research Seminar on Self-Desiccation and its Importance in Concrete Technology, Report TVBM-3075, Lund University, Lund, Schweden, 1997.
- [109] PERSSON, B. & FAGERLUND, G. (Hrsg.): Second International Research Seminar on Self-Desiccation and its Importance in Concrete Technology, Report TVBM-3085, Lund University, Lund, Schweden, 1999.
- [110] PERSSON, B.: Creep, shrinkage and elastic modulus of self-compacting concrete. In: SKARENDAHL, Å. & PETERSSON, Ö. (Hrsg.): Proceedings of the 1st International RILEM Symposium on Self-compacting Concrete, Stockholm, 1999, S. 239-250.
- [111] PERSSON, B. & FAGERLUND, G. (Hrsg.): Third International Research Seminar on Self-Desiccation and its Importance in Concrete Technology, Report TVBM-3104, Lund University, Lund, Schweden, 2002.
- [112] PICHLER, C.; LACKNER, R.; MANG, H.A.: A multiscale micromechanics model for the autogenous-shrinkage deformation of early-age cement-based materials. *Engineering Fracture Mechanics* (2006), angenommen zur Publikation.
- [113] PLANK, J.: 40 Jahre Fließmittel – von Polykondensaten zu Polycarboxylaten. 3. Tagung Bauchemie, Würzburg. GDCH-Monographie Bd. 24, 2002.
- [114] POPPE, A.-M. & DE SCHUTTER, G.: Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), 2290-2299.
- [115] POWERS, T.C.: Absorption of water by portland cement paste during the hardening process. *Industrial and Engineering Chemistry* 27 (1935), H. 7, S. 790-794.
- [116] POWERS, T.C.: A Discussion of Cement Hydration in Relation to the Curing of Concrete, *Proceedings of the Highway Research Board* 27 (1947), S. 178.
- [117] POWERS, T.C. & BROWNYARD, T.L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of the American Concrete Institute, Proc.* 43 (1947); Bulletin 22, Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago, 1948.
- [118] POWERS, T.C.: Physical Properties of Cement Paste. *Proc. Fourth International Symposium on the Characteristics of Cement*, Washington D.C., 1960, Vol. 2, S. 577-613.
- [119] POWERS, T.C.: A Hypothesis on Carbonation shrinkage. *Journal of the PCA Research and Development Laboratories* 4 (1962), H. 2, S. 40-50.
- [120] POWERS, T.C.: The Thermodynamics of volume change and creep. *Materials and Structures* 1 (1969), S. 487.
- [121] RADOCEA, A.: A study on the mechanisms of plastic shrinkage of cement-based materials. Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden, 1992.
- [122] RAHHAL, V. & TALERO, R.: Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions. *Cement and Concrete Research* 35 (2005), S. 1285-1291.
- [123] RESCHKE, T.: Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton. *Schriftenreihe der Zementindustrie*, Heft 62/2000. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2000.

- [124] RICHARD, P.; CHEYREZY, M.: Composition of reactive powder concretes. *Cement and Concrete Research* 25 (1995), H. 7, S. 1501-1511.
- [125] ROBERTS, L. R.: Microsilica in Concrete, I. In: SKALNY, J. P. (Hrsg.): *Materials science of concrete I*. American Ceramic Society 1989, S. 197-222.
- [126] ROSTÁSY, F.S. & KRAUß, M.: Frühe Risse in massigen Betonbauteilen – Ingenieurmodelle für die Planung von Gegenmaßnahmen. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 520. Berlin: Beuth Verlag, 2001.
- [127] SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I. & FRÍAS, M.: The pozzolanic activity of different Materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research* 26 (1996), H. 2, S. 203-213.
- [128] SCHACHINGER, I.; SCHMIDT, K.; HEINZ, D.; SCHIEBL, P.: Early Age Cracking Risk and Relaxation by Restrained Autogenous Deformation of Ultra High Performance Concrete. In: KÖNIG, G; DEHN, F.; FAUST, T. (Hrsg.): *Proceedings of the 6th International Symposium on Utilization of High Strength / High Performance Concrete*, Leipzig, 2002, S. 1341-1354.
- [129] SCHIEBL, P. & MENG, B.: Grenzen der Anwendbarkeit von Puzzolanen in Beton. Forschungsbericht 405, Institut für Baustoffforschung, RWTH Aachen, 1996.
- [130] SCHIEBL, P.; PLANNERER, M.; BRANDES, C.: Influence of binders and admixtures on autogenous shrinkage of high performance concrete. In: BAROGHEL-BOUNY, V. & AÏT-CIN, P.-C. (Hrsg.): *International RILEM Workshop on Shrinkage of Concrete "Shrinkage 2000"*, Paris, 2000. Cachan: RILEM Publications, 2000, S. 179-190.
- [131] SCHOLZ, W.: *Baustoffkenntnis*, 13. Aufl. Düsseldorf: Werner-Verlag 1995.
- [132] SCHRAGE, I.: *Hochfester Beton. Sachstandsbericht. Teil 1: Betontechnologie und Betoneigenschaften*. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 438. Berlin: Beuth Verlag, 1994.
- [133] SELLEVOLD, E.J. & HAMMER, T.A. (Hrsg.): *Early Volume Change and Reactions in Paste-Mortar-Concrete*. Workshop NTNU/SINTEF, Trondheim, Norwegen, 1996.
- [134] SETZER, M.J.: Einfluss des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Betons. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 280. Berlin, München, Düsseldorf: Ernst & Sohn, 1977, S. 43-117.
- [135] SHARMA, R.L. & PANDEY, S.P.: Influence of mineral additives on the hydration characteristics of ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research* 29 (1999), S. 1525-1529.
- [136] SMILAUER, V.: Modeling of hydration in cement-based materials: performance of CEMHYD3D model. Master thesis, Tschechische Universität, Prag 2003.
- [137] SMILAUER, V.: Elastic properties of hydrating cement paste determined from hydration models. Dissertation, Tschechische Universität in Prag, 2005.
- [138] STARK, J. & WICHT, B.: *Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff*. Basel: Birkhäuser Verlag, 2000.
- [139] SULE, M.S.: Effect of Reinforcement on Early-Age Cracking in High-Strength Concrete. Dissertation, Technische Universität Delft, Delft, Niederlande, 2003.

-
- [140] SYBERTZ, F.: Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 434. Berlin: Beuth Verlag, 1993.
- [141] TAYLOR, H.F.W.: Cement Chemistry, 2. Aufl. London: Academic Press, 1992.
- [142] TAZAWA, E.; MIYAZAWA, S.; KASAI, T.: Chemical Shrinkage and Autogenous Shrinkage of Hydrating Cement Paste. Cement and Concrete Research 25 (1995), H. 2, S. 288-292.
- [143] TAZAWA, E.-I. (Hrsg.): Autogenous Shrinkage of Concrete. International Workshop "Autoshrink '98", Hiroshima, 1998. London: E & FN SPON, 1999.
- [144] TENNIS, P.D. & JENNINGS, H.M.: A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure in Portland cement pastes. Cement and Concrete Research 30 (2000), S. 855-863.
- [145] TERMKHAJORNKIT, P.; NAWA, T.; NAKAI, M.; SAITO, T.: Effect of fly ash on autogenous shrinkage. Cement and Concrete Research 35 (2005), H. 3, S. 473-482.
- [146] Thermometric AB, Schweden, instruction manual Thermometric 3114/3236 TAM Air Isothermal Calorimeter, Version 2.3, 2000.
- [147] UEBACHS, S.: Anwendungsspektren des Hochleistungsbetons (22. Aachener Baustofftag). Beton 50 (2000), H. 4, S. 210-212.
- [148] UCHIKAWA, H. & OKAMURA, T.: Binary and Ternary Blended Cements. In: GHOSH, S.N. (Hrsg.): Mineral Admixtures in Cement and Concrete 4 (1993), S. 1-83.
- [149] WEBER, S. & REINHARDT, W.: A New Generation of High Performance Concrete: Concrete with Autogenous Curing. Advanced Cement Based Materials 6 (1997), H. 2, S. 59-68.
- [150] WEISE, F.; ÖNEL, Y.; DEHN, F.: Application of X-ray Tomography for the Verification of Damage Mechanisms in Concrete. Proceedings of the International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, Kapstadt, Südafrika, 2005.
- [151] WEISS, J.: Experimental Determination of the „Time Zero“ t_0 (Maturity-Zero M_0). In: BENTUR, A. (Hrsg.): Early Age Cracking in Cementitious Systems, RILEM Report 25 of TC 181-EAS. Bagneux: RILEM Publications, 2003, S. 195-206.
- [152] WITTMANN, F.H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 290. Berlin, München, Düsseldorf: Ernst & Sohn 1977, S. 43-101.
- [153] WU, Z.-Q. & YOUNG, J.F.: The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica. Journal of Materials Science 19 (1984), S. 3477-3486.
- [154] YANG, Y. & SATO, R.: Separation of autogenous shrinkage from shrinkage of high strength concrete under drying. Proceedings of the 5th International Symposium on Utilization of High-Strength / High-Performance Concrete, Sandefjord, 1999, S. 1351-1360.
- [155] ZELIĆ, J.; RUŠIĆ, D.; VEŽA, R.; KRSTULOVIĆ, R.: The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration. Cement and Concrete Research 30 (2000), S. 1655-1662.

- [156] ZHANG, M.H.; TAM, C.T.; LEOW, M.P.: Effect of water-to-cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete. *Cement and Concrete Research* 33 (2003), S. 1687-1694.

Zitierte Normen und Richtlinien

ASTM C 150-97a (1997)	Standard Specification for Portland Cement
DIN EN 196-1 (05.2005)	Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit
DIN EN 196-2 (05.2005)	Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement
DIN EN 196-3 (05.2005)	Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit
DIN EN 196-6 (03.1990)	Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Mahlfeinheit
DIN EN 197-1 (08.2004)	Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement
DIN 1048-5 (06.1991)	Prüfverfahren für Beton; Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper
DIN EN 1744-1 (05.1998)	Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 1: Chemische Analyse
DIN 52450 (08.1985)	Prüfung anorganischer nichtmetallischer Baustoffe; Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern
DIN 66145 (04.76)	Darstellung von Korn-(Teilchen-)größenverteilungen – RRSB-Netz

Anhang A Berechnung von Kennwerten

A.1 Gehalt an chemisch gebundenem Wasser

Eine bei 105 °C getrocknete Zementsteinprobe besteht aus hydratisiertem und nicht hydratisiertem Zement sowie aus nicht verdampfbarem (chemisch gebundenem) Wasser.

$$m_{105} = z + w_n \quad (\text{A1.1})$$

m_{105}	Masse der getrockneten Probe (g)
z	Masse des hydrat. und nicht hydrat. Zements (g)
w_n	Masse des chemisch geb. Wassers (g)

Das chemisch gebundene Wasser wird bei 1000 °C (Glühen) vollständig ausgetrieben. Nach dem Glühen besteht die Probe nur noch aus Zement. Der ursprünglich vorhandene Zement hat jedoch selbst auch einen Glühverlust (CO_2 und H_2O), der bei der Berechnung berücksichtigt werden muss. Es wird dabei vorausgesetzt, dass der Glühverlust des Zements nach der Hydratation der gleiche ist wie davor.

$$m_{1000} = z - l_z \cdot z = z \cdot (1 - l_z) \quad (\text{A1.2})$$

m_{1000}	Masse der geglühten Probe (g)
z	Masse des ursprünglich enthaltenen Zements (g)
l_z	Glühverlust des Zements (g/g Zement)

Der auf den Zement bezogene Gehalt an chemisch gebundenem Wasser ergibt sich dann zu:

$$\frac{w_n}{z} = \frac{m_{105} - z}{z} = \frac{m_{105}}{m_{1000}} \cdot (1 - l_z) - 1 \quad (\text{g Wasser / g Zement}) \quad (\text{A1.3})$$

Bei Zugabe von Zusatzstoffen müssen die Therme erweitert werden. In der getrockneten Probe ist zusätzlich der Zusatzstoff enthalten.

$$m_{105} = z + f + w_n \quad (\text{A1.4})$$

m_{105}	Masse der getrockneten Probe (g)
z	Masse des hydrat. und nicht hydrat. Zements (g)
f	Masse des Zusatzstoffes (g)
w_n	Masse des chemisch geb. Wassers (g)

Nach dem Glühen besteht die Probe aus Zement und Zusatzstoff. Neben dem Glühverlust des Zements muss auch der Glühverlust des ursprünglich vorhandenen Zusatzstoffes berücksichtigt werden, was insbesondere bei Zusatzstoffen mit hohem Glühverlust, wie z.B. Kalksteinmehlen, von Bedeutung ist. Auch beim Zusatzstoff wird davon ausgegangen, dass sein Glühverlust vor der Hydratation der gleiche ist wie davor.

$$m_{1000} = z - l_z \cdot z + f - l_f \cdot f \quad (\text{A1.5})$$

m_{1000}	Masse der geglähten Probe (g)
z	Masse des ursprünglich enthaltenen Zements (g)
f	Masse des ursprünglich vorhandenen Zusatzstoffes (g)
l_z	Glühverlust des Zements (g/g Zement)
l_f	Glühverlust des Zusatzstoffes (g/g Zusatzstoff)

Bezogen auf den Zementgehalt ergibt sich der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser dann zu:

$$\frac{w_n}{z} = \frac{m_{105} - z \cdot (1 - f/z)}{z} = \frac{m_{105}}{m_{1000}} \cdot [1 - l_z + f/z \cdot (1 - l_f)] - (1 + f/z) \quad (\text{g Wasser / g Zement}) \quad (\text{A1.6})$$

mit f/z Zusatzstoffgehalt bez. auf den Zement (g/g Zement)

Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser kann auch auf das gesamte Bindemittel (Zement + Zusatzstoff) bezogen werden. Hierfür wird der Glühverlust der Bindemittelmischung berechnet.

$$l_{z+f} = c_z \cdot l_z + (1 - c_z) \cdot l_f \quad (\text{A1.7})$$

l_{z+f}	Glühverlust der Bindemittelmischung (g/g Bindemittel)
c_z	Konzentration des Zements im gesamten Bindemittel (g/g Bindemittel)
l_z	Glühverlust des Zements (g/g Zement)
l_f	Glühverlust des Zusatzstoffes (g/g Zusatzstoff)

Die Masse der geglähten Probe ist dann

$$m_{1000} = (z + f) \cdot (1 - l_{z+f}) \quad (\text{A1.8})$$

und der auf das gesamte Bindemittel bezogene Gehalt an chemisch gebundenem Wasser ergibt sich zu:

$$\frac{w_n}{z + f} = \frac{m_{105} - (z + f)}{z + f} = \frac{m_{105}}{m_{1000}} \cdot (1 - l_{z+f}) - 1 \quad (\text{g Wasser / g Bindemittel}) \quad (\text{A1.9})$$

Tabelle A 1: Chemisch geb. Wasser des verwendeten Zements bei vollständiger Hydratation

Phase	Reaktions-partner	Mol Wasser / Mol Phase	$w_{n,i}$ g/100 g Phase	Potenzieller Phasengehalt nach Bogue	$w_{n,\infty}$ g/100 g Zement
C_3S	$2 C_3S + 6 H$	$6 H / 2 C_3S$	23,7	44,1 %	10,5
C_2S	$2 C_2S + 4 H$	$4 H / 2 C_2S$	20,9	27,9 %	5,8
C_3A	$C_3A + 6 H$	$6 H / C_3A$	40,0	8,8 %	3,5
C_4AF	$C_4AF + 10 H$	$10 H / C_4AF$	37,1	7,6 %	2,8
CaO_{frei}	$C + H$	H / C	32,1	1,5 %	0,5
Σ					23,1

A.2 Potenzielle Hydratationswärme

Tabelle A 2: Potenzielle Hydratationswärme des verwendeten Zements

Phase	$Q_{\text{pot},i}$ (J/g Phase) ¹⁾		Potenzieller Phasengehalt nach Bogue	$\min Q_{\text{pot},i}$	$\max Q_{\text{pot},i}$
	\min	\max		J/g Zement	J/g Zement
C_3S	517	517	44,1 %	228	228
C_2S	262	262	27,9 %	73	73
C_3A	1144 ²⁾	1672 ³⁾	8,8 %	101	147
C_4AF	418	418	7,6 %	32	32
CaO_{frei}	1150 ⁴⁾	1150 ⁴⁾	1,5 %	17	17
Σ				451	497
Mittelwert				474	

1) aus TAYLOR [141]

2) Reaktion mit Gips zu Monosulfat

3) Reaktion mit Gips zu Ettringit

4) aus ROSTÁSY & KRAUB [126]

A.3 Chemisches Schwinden

Tabelle A 3: Molmassen und Dichten der Phasen des Portlandzements

Verbindung	Zusammen- setzung	Molmasse g/Mol	Dichte (g/cm ³)			
			aus [14]	aus [101]	aus [144]	aus [69]
Alit	C ₃ S	228,3	3,21	3,15		3,14
Belit	C ₂ S	172,2	3,28			3,31
Tricalciumaluminat	C ₃ A	270,2	3,03			
Tetracalciumaluminatferrit	C ₄ AF	486,0	3,73			-
Gips	CS'H ₂	172,2	2,32			-
Halbhydrat	CS'H _{1/2}	145,1	-	2,74	-	-
Anhydrit	CS'	136,1	2,61	-	-	-

Tabelle A 4: Molmassen und Dichten der Hydratationsprodukte des Portlandzements

Verbindung	Zusammen- setzung	Molmasse g/Mol	Dichte (g/cm ³)			
			aus [14]	aus [101]	aus [144]	aus [69]
C-S-H	C _{1,7} SH ₄	225,7	2,12	2,01	-	-
	C ₃ S ₂ H ₃	342,4	-	-	-	2,62
Calciumhydroxid	CH	74,1	2,24			2,23
Trisulfat (Ettringit)	C ₆ AS' ₃ H ₃₂	1255,1	1,7	1,78	1,75	-
Monosulfat	C ₄ AS'H ₁₂	622,5	1,99	2,02	1,99	-
Hydrogranat	C ₃ AH ₆	378,3	2,52		-	2,53
	C ₄ AH ₁₃	560,5	-	-	2,05	
	C ₃ (A,F)H ₆	407,1	-	-	2,67	-
Eisenhydroxid	FH ₃	213,7	3,0	2,2	-	-

Tabelle A 5: Chemisches Schwinden des C₃S $(2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH)$ (A 3.1)

	Reaktionspartner		Reaktionsprodukte	
	2 C ₃ S	6 H	C ₃ S ₂ H ₃	3 CH
Molmasse (g/Mol)	456,6	108,1	342,4	222,3
Dichte (g/cm ³)	3,15	1,0	2,6	2,24
Volumen (cm ³)	145,0	108,1	131,7	99,2
	253,1 cm ³		230,9 cm ³	

$$CS_{C_3S} = \frac{(253,1 - 230,9) \text{ cm}^3}{456,6 \text{ g}} \cdot 100 = 4,8 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g } C_3S$$

Tabelle A 6: Chemisches Schwinden des C₂S $(2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH)$ (A 3.2)

	Reaktionspartner		Reaktionsprodukte	
	2 C ₂ S	4 H	C ₃ S ₂ H ₃	CH
Molmasse (g/Mol)	344,5	72,1	342,4	74,1
Dichte (g/cm ³)	3,28	1,0	2,6	2,24
Volumen (cm ³)	105,0	72,1	131,7	33,1
	177,2 cm ³		164,8 cm ³	

$$CS_{C_2S} = \frac{(177,2 - 164,8) \text{ cm}^3}{344,5 \text{ g}} \cdot 100 = 3,6 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g } C_2S$$

Tabelle A 7: Chemisches Schwinden des C₃A ($C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$) (A 3.3)

	Reaktionspartner		Reaktionsprodukt
	C ₃ A	6 H	C ₃ AH ₆
Molmasse (g/Mol)	270,2	108,1	378,3
Dichte (g/cm ³)	3,03	1,0	2,52
Volumen (cm ³)	89,2	108,1	150,1
	197,3 cm ³		150,1 cm ³

$$CS_{C_3A} = \frac{(197,3 - 150,1) \text{ cm}^3}{270,2 \text{ g}} \cdot 100 = 17,5 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g } C_3A$$

Tabelle A 8: Chemisches Schwinden des C₄AF ($C_4AF + 10H \rightarrow C_3AH_6 + CH + FH_3$) (A 3.4)

	Reaktionspartner		Reaktionsprodukte		
	C ₄ AF	10 H	C ₃ AH ₆	CH	FH ₃
Molmasse (g/Mol)	486,0	180,1	378,3	74,1	213,7
Dichte (g/cm ³)	3,73	1,0	2,52	2,24	3,0
Volumen (cm ³)	130,3	180,1	150,1	33,1	71,2
	310,4 cm ³		254,4 cm ³		

$$CS_{C_4AF} = \frac{(310,4 - 254,4) \text{ cm}^3}{486,0 \text{ g}} \cdot 100 = 11,5 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g } C_4AF$$

Tabelle A 9: Chemisches Schwinden des verwendeten Zements

Klinkerphase	CS _i g/100 g Phase	Potenzieller Phasengehalt nach Bogue	CS _z g/100 g Zement
C ₃ S	4,8	44,1 %	2,1
C ₂ S	3,6	27,9 %	1,0
C ₃ A	17,5	8,8 %	1,5
C ₄ AF	11,5	7,6 %	0,9
Σ			5,5

Anhang B Volumetrisches Zementsteinmodell nach Powers-Brownyard

Die an dieser Stelle beschriebenen Modelle basieren auf den Arbeiten von *JENSEN & HANSEN* [67] und *LURA* [89] und sind der Versuch, die Zusammensetzung des Zementsteins in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad auf einfache Weise zu beschreiben. Grundlage sind die von *POWERS & BROWNYARD* [117] getroffenen Annahmen für den erhärtenden Zementstein, die in Abs. 3.2.1.1 beschrieben wurden.

B.1 Zusammensetzung des Zementsteins

Zu Beginn der Hydratation ($\alpha = 0$) ist der Porenraum vollständig mit Wasser gefüllt und der Zement ist noch nicht hydratisiert. Das Gesamtvolumen V_{tot} ergibt sich zu

$$V_{tot} = V_{w,0} + V_{z,0} \quad (\text{m}^3) \quad (\text{B 1.1})$$

$V_{w,0}$ Volumen des zu Beginn der Hydratation vorhandenen Wassers (m^3)

$V_{z,0}$ Volumen des zu Beginn der Hydratation vorhandenen Zements (m^3)

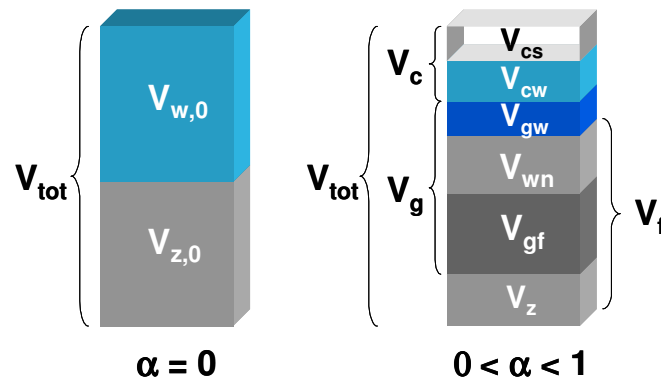


Bild B 1: Volumetrisches Zementsteinmodell nach Powers-Brownyard

Die Porosität zu Beginn der Hydratation (Ausgangsporosität p_0) ist

$$p_0 = \frac{V_{p,0}}{V_{tot}} = \frac{V_{w,0}}{V_{tot}} = \frac{V_{w,0}}{V_{w,0} + V_{z,0}} = \frac{w_0 / \rho_w}{w_0 / \rho_w + z_0 / \rho_z} = \frac{w_0 / z_0}{w_0 / z_0 + \rho_w / \rho_z} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.2})$$

w_0 / z_0 Wasser-Zement-Wert (g/g)

ρ_w Dichte des Wassers (g/m^3)

ρ_z Dichte des Zements (g/m^3)

Bei Zugabe eines flüssigen Zusatzmittels, das kein Wasser enthält, wird die Ausgangsporosität erhöht. Es wird vorausgesetzt, dass das Zusatzmittel nicht mit dem Zement reagiert.

$$p_0 = \frac{V_{w,0} + V_{zm,0}}{V_{w,0} + V_{z,0} + V_{zm,0}} = \frac{w_0 / z_0 + \frac{\rho_w}{\rho_{zm}} \cdot z m_0 / z_0}{w_0 / z_0 + \frac{\rho_w}{\rho_z} + \frac{\rho_w}{\rho_{zm}} \cdot z m_0 / z_0} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.3})$$

$z m_0 / z_0$ auf den Zement bezogener Gehalt des flüssigen Zusatzmittels (g/g Zement)

ρ_{zm} Dichte des flüssigen Zusatzmittels (g/m^3)

Der Volumenanteil des Zements ist $\frac{V_{z,0}}{V_{tot}} = 1 - p_0$ (m^3/m^3) (B 1.4)

Das Gesamtvolumen bleibt während der Hydratation ($0 \leq \alpha \leq 1$) konstant und setzt sich zusammen aus dem Volumen des nicht hydratisierten Zements, dem Volumen des Zementgels und dem Kapillarporenvolumen.

$$V_{tot} = V_z + V_g + V_c \quad (\text{m}^3) \quad (\text{B 1.5})$$

V_z Volumen des nicht hydratisierten Zements (m^3)

$$\frac{V_z}{V_{tot}} = \frac{V_{z,0}}{V_{tot}} \cdot \alpha = (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.6})$$

V_g Volumen des Zementgels (m^3)

V_c Kapillarporenvolumen (m^3)

Das Zementgel besteht aus dem Feststoff des Gels, dem chemisch gebundenen Wasser und dem Gelwasser, das sich in den Gelporen befindet (physikalisch gebunden).

$$V_g = V_{gf} + V_{wn} + V_{gw} \quad (\text{m}^3) \quad (\text{B 1.7})$$

V_{gf} Volumen des Gel-Feststoffes (m^3)

V_{wn} Volumen des chem. geb. Wassers (m^3)

$$\frac{V_{wn}}{V_{tot}} = w_n \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \cdot \frac{V_{z,0}}{V_{tot}} \cdot \alpha = w_n \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.8})$$

V_{gw} Volumen des Gelwassers (m^3)

$$\frac{V_{gw}}{V_{tot}} = w_g \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \cdot \frac{V_{z,0}}{V_{tot}} \cdot \alpha = w_g \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.9})$$

mit w_n Gehalt an chemisch geb. Wasser (g Wasser / g Zement)

w_g Gehalt an physikalisch geb. Wasser (g Wasser / g Zement)

Das Kapillarporenvolumen ist teilweise mit Wasser gefüllt. Hinzu kommt das chemische Schwinden des Zements. Es wird hier davon ausgegangen, dass durch das chemische Schwinden ausschließlich Kapillarporosität entsteht.

$$V_c = V_{cw} + V_{CS} \quad (\text{m}^3) \quad (\text{B 1.10})$$

V_{cw} Volumen des Kapillarwassers (m^3)

V_{CS} Chemisches Schwinden (m^3)

Das Kapillarwasser wird während der Hydratation durch chemische und physikalische Bindung verbraucht. Bezogen auf das Gesamtvolumen ergibt es sich zu:

$$\frac{V_{cw}}{V_{tot}} = \frac{V_{w,0} - (V_{wn} + V_{gw})}{V_{tot}} = p_0 - (w_n + w_g) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.11})$$

Das chemische Schwinden wächst proportional zur Zementhydratation. Bezogen auf das Gesamtvolumen ist es

$$\frac{V_{CS}}{V_{tot}} = CS \cdot \rho_z \cdot \frac{V_{z,0}}{V_{tot}} \cdot \alpha = CS \cdot \rho_z \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.12})$$

mit CS : Chemisches Schwinden (Schrumpfen) des Zements (m^3/g Zement)

Bezogen auf das Gesamtvolumen ergibt sich das Kapillarporenvolumen dann zu:

$$\frac{V_c}{V_{tot}} = \frac{V_{cw} + V_{CS}}{V_{tot}} = p_0 - \left[(w_n + w_g) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} - CS \cdot \rho_z \right] \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.13})$$

Als Maß für die Selbstaustrocknung des kapillaren Porenraums kann der Sättigungsgrad $S_c(\alpha)$ berechnet werden. Er ist das Verhältnis zwischen dem Volumen des Kapillarwassers und dem Kapillarporenvolumen:

$$S_c(\alpha) = \frac{V_{cw}}{V_c} = \frac{p_0 - (w_n + w_g) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}{p_0 - \left[(w_n + w_g) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} - CS \cdot \rho_z \right] \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 1.14})$$

Mit $\rho_w = 1,0 \text{ g/cm}^3$
 $\rho_z = 3,17 \text{ g/cm}^3$
 $w_n = 23,1 \text{ g} / 100 \text{ g Zement}$
 $w_g = 19,0 \text{ g} / 100 \text{ g Zement}$
 $CS = 5,5 \text{ ml} / 100 \text{ g Zement}$ } Anhang A

ergibt sich der kapillare Sättigungsgrad von Zementstein zu:

$$S_c(\alpha) = \frac{p_0 - 1,335 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}{p_0 - 1,161 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha} \quad (\text{B 1.15})$$

B.2 Zusammensetzung des Zementsteins bei Zugabe eines Zusatzstoffes

Bei der Zugabe eines Zusatzstoffes ist der Anteil seines Volumens am Gesamtvolumen zu berücksichtigen. Zu Beginn der Hydratation ist das Gesamtvolumen

$$V_{tot} = V_{w,0} + V_{z,0} + V_{f,0} \quad (\text{m}^3) \quad (\text{B 2.1})$$

$V_{w,0}$ Volumen des zu Beginn der Hydratation vorhandenen Wassers (m^3)

$V_{z,0}$ Volumen des zu Beginn der Hydratation vorhandenen Zements (m^3)

$V_{f,0}$ Volumen des inerten Zusatzstoffes (m^3)

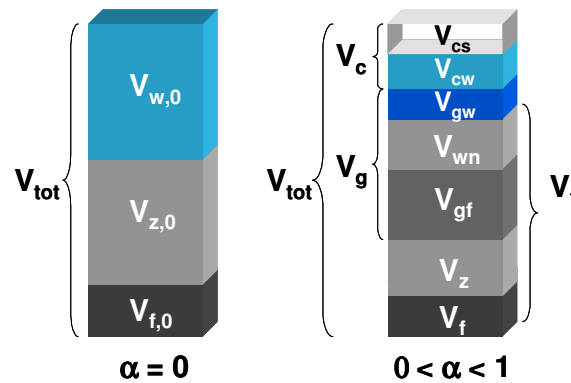


Bild B 2: Volumetrisches Zementsteinmodell nach Powers-Brownyard bei Zugabe eines inerten Zusatzstoffes

Die Porosität zu Beginn der Hydratation (Ausgangsporosität p_0) ist

$$p_0 = \frac{V_{w,0}}{V_{tot}} = \frac{V_{w,0}}{V_{w,0} + V_{z,0} + V_{f,0}} = \frac{w_0 / z_0}{w_0 / z_0 + \frac{\rho_w}{\rho_z} + \frac{\rho_w}{\rho_f} \cdot f_0 / z_0} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.2})$$

w_0 / z_0 Wasser-Zement-Wert (g/g)

ρ_w Dichte des Wassers (g/m^3)

ρ_z Dichte des Zements (g/m^3)

ρ_f Dichte des Zusatzstoffes (g/m^3)

f_0 / z_0 auf den Zement bezogener Zusatzstoffgehalt (g/g Zement)

Der Volumenanteil des gesamten Feststoffes ist $\frac{V_{z,0} + V_{f,0}}{V_{tot}} = 1 - p_0 \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.3})$

und der Volumenanteil des Zements ist $\frac{V_{z,0}}{V_{tot}} = k \cdot (1 - p_0) \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.4})$

mit $k = \frac{V_{z,0}}{V_{z,0} + V_{f,0}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_z}{\rho_f} \cdot f_0 / z_0} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.5})$

Das Kapillarwasser wird durch die Hydratation des Zements und des Zusatzstoffes verbraucht:

$$\frac{V_{cw}}{V_{tot}} = \frac{V_{w,0} - (V_{wn}^z + V_{gw}^z) - (V_{wn}^f + V_{gw}^f)}{V_{tot}}$$

$$= p_0 - k \cdot \left[(w_{n,z} + w_{g,z} + (w_{n,f} + w_{g,f}) \cdot f_0 / z_0) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \right] \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.6})$$

mit $V_{wn}^z + V_{gw}^z$ durch den Zement chem. und physikal. geb. Wasser (m^3)

$V_{wn}^f + V_{gw}^f$ durch den Zusatzstoff chem. und physikal. geb. Wasser (m^3)

Beim Kapillarporenvolumen muss neben dem chemischen Schwinden des Zements auch das chemische Schwinden des Zusatzstoffes berücksichtigt werden:

$$V_{CS} = CS_z \cdot \rho_z \cdot \frac{V_{z,0}}{V_{tot}} \cdot \alpha + CS_f \cdot \rho_f \cdot \frac{V_{f,0}}{V_{tot}} \cdot \alpha$$

$$= (CS_z \cdot \rho_z + CS_f \cdot \rho_f \cdot \frac{\rho_z}{\rho_f} \cdot f_0 / z_0) \cdot \frac{V_{z,0}}{V_{tot}} \cdot \alpha$$

$$= k \cdot (CS_z + CS_f \cdot f_0 / z_0) \cdot \rho_z \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha \quad (\text{m}^3) \quad (\text{B 2.7})$$

mit CS_z Chemisches Schwinden des Zements (m^3/g Zement)

CS_f Chemisches Schwinden des Zusatzstoffes (m^3/g Zusatzstoff)

Bezogen auf das Gesamtvolumen ergibt sich die Kapillarporosität dann zu:

$$\frac{V_c}{V_{tot}} = \frac{V_{cw} + V_{CS}}{V_{tot}} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.8})$$

$$= p_0 - k \cdot \left[(w_{n,z} + w_{g,z} + (w_{n,f} + w_{g,f}) \cdot f_0 / z_0) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} - (CS_z + CS_f \cdot f_0 / z_0) \cdot \rho_z \right] \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha$$

Der Sättigungsgrad des kapillaren Porenraums $S_c(\alpha)$ ist dann:

$$S_c(\alpha) = \frac{V_{cw}}{V_c} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.9})$$

$$= \frac{p_0 - k \cdot \left[(w_{n,z} + w_{g,z} + (w_{n,f} + w_{g,f}) \cdot f_0 / z_0) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \right] \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}{p_0 - k \cdot \left[(w_{n,z} + w_{g,z} + (w_{n,f} + w_{g,f}) \cdot f_0 / z_0) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} - (CS_z + CS_f \cdot f_0 / z_0) \cdot \rho_z \right] \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}$$

Wenn davon ausgegangen wird, dass bei der puzzolanischen Reaktion kein Kapillarwasser chemisch gebunden wird, vereinfacht sich die Gleichung, da $w_{n,f}$ in diesem Falle gleich Null ist. Die puzzolanische Reaktion ist aber mit chemischem Schwinden verbunden, wobei Kapillarwasser physikalisch in die Reaktionsprodukte eingebunden wird. Für eine mikrosilicahaltige Mischung ergibt sich der kapillare Sättigungsgrad beispielsweise zu:

$$S_c(\alpha) = \frac{p_0 - k \cdot (1,335 + 1,585 \cdot ms/z) \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}{p_0 - k \cdot (1,161 + 0,888 \cdot ms/z) \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.10})$$

mit ms/z auf den Zement bezogener Mikrosilicagehalt (g Mikrosilica / g Zement)

Weitere der Berechnung zu Grunde gelegte Kennwerte nach JENSEN & HANSEN [70]:

durch Mikrosilica phys. geb. Wasser: $w_{g,ms} = 0,5 \text{ g / g Mikrosilica}$

chem. Schwinden der Mikrosilica: $CS_{ms} = 22 \text{ ml / g Mikrosilica}$

Weitere Vereinfachungen können vorgenommen werden, wenn der Zusatzstoff als inert angenommen wird. Das Volumen des Kapillarwassers und die Kapillarporosität werden in diesem Falle nur durch die Zementhydratation verändert:

$$S_c(\alpha) = \frac{V_{cw}}{V_c} = \frac{p_0 - k \cdot (w_{n,z} + w_{g,z}) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}{p_0 - k \cdot \left[(w_{n,z} + w_{g,z}) \cdot \frac{\rho_z}{\rho_w} - CS_z \cdot \rho_z \right] \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.11})$$

Mit den gleichen zu Grunde gelegten Kennwerten wie in Anhang B.1 ergibt sich dann der kapillare Sättigungsgrad von Zementstein mit inerten Zusatzstoffen zu:

$$S_c(\alpha) = \frac{p_0 - k \cdot 1,335 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha}{p_0 - k \cdot 1,161 \cdot (1 - p_0) \cdot \alpha} \quad (\text{m}^3/\text{m}^3) \quad (\text{B 2.12})$$

Anhang C Herstellung und rheologische Eigenschaften der Bindemittelleime mit selbstverdichtenden Eigenschaften

Der Mischungsentwurf der Bindemittelleime mit selbstverdichtenden Eigenschaften erfolgte in Anlehnung an OKAMURA & OZAWA [104]. In einem ersten Schritt wurde das so genannte Wasserrückhaltevermögen der Feinstoffmischungen ermittelt. Hierfür wurden jeweils mehrere Setzfließversuche mit unterschiedlichen Wasser-Feststoff-Volumenverhältnissen (V_w/V_f) durchgeführt. Die V_w/V_f –Verhältnisse wurden dann über dem jeweiligen relativen Setzfließmaß Γ_P in einem Diagramm aufgetragen. β_P ergab sich durch Extrapolation der Regressionsgeraden als Schnittpunkt mit der Ordinatenachse.

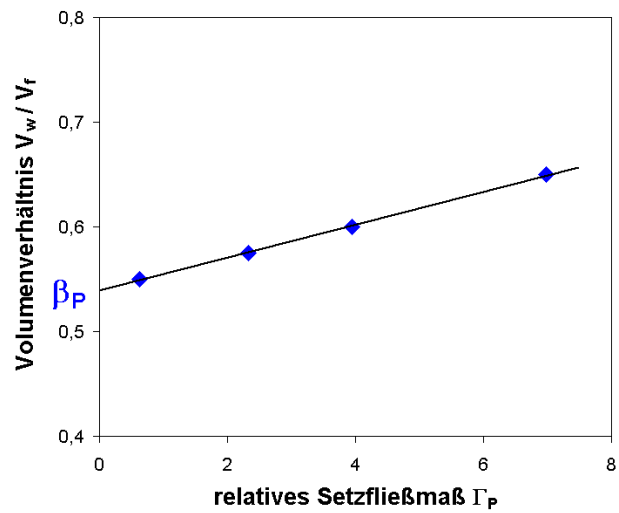
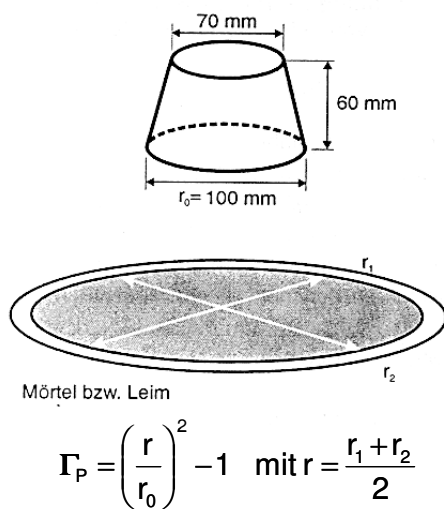


Bild C 1: Setzfließversuch für Leim bzw. Mörtel [45]

Bild C 2: Ermittlung des Wasserrückhaltevermögens

Das optimale V_w/V_f –Verhältnis und der Fließmittelgehalt wurden anschließend durch Setzfließ- und Trichterauslaufversuche mit Mörtelmischungen bestimmt. Durch die Zugabe des Fließmittels war die Reduzierung des Wassergehalts erforderlich. Fließmittel- und Wassergehalt wurden so variiert, dass das Setzfließmaß des Mörtels einen Wert von $\Gamma_M \approx 5$ ($r = 25 \pm 1$ cm) annahm und die Trichterauslaufzeit zwischen 9 und 12 Sekunden lag.

Tabelle C 1: Granulometrische Eigenschaften der mineralischen Ausgangsstoffe

Stoff	Parameter der RRSB-Verteilung ¹⁾			β_P m^3/m^3	Wasseranspruch nach Puntke m^3/m^3
	d' (μm)	n' (-)	R^2 (-)		
CEM I 42,5 R	14,0	0,91	0,9992	1,19	0,77
SFA	-	-	-	0,54	0,42
L1	22,9	0,63	0,9914	0,80	0,43
L2	18,5	1,0	0,9920	1,00	0,51

¹⁾ RRSB-Verteilungsfunktion nach DIN 66145:

$$D(d) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{d'} \right)^{n'} \right] \quad (C 1)$$

Tabelle C 2: Rheologische Eigenschaften der SV-Mischungen (Mörtel)

Mischung	β_P m^3/m^3	Abminderungs- faktor für β_P -	Setzfließmaß r cm	Trichteraus- laufzeit t sek.
SV-PZ03	1,19	0,75	24,5	9
SV-FA	0,87	0,85	24,5	9
SV-L1	1,01	0,75	24,3	12
SV-L2	1,14	0,75	24,0	10

Anhang D Versuchsergebnisse

D.1 Autogene Verformungen

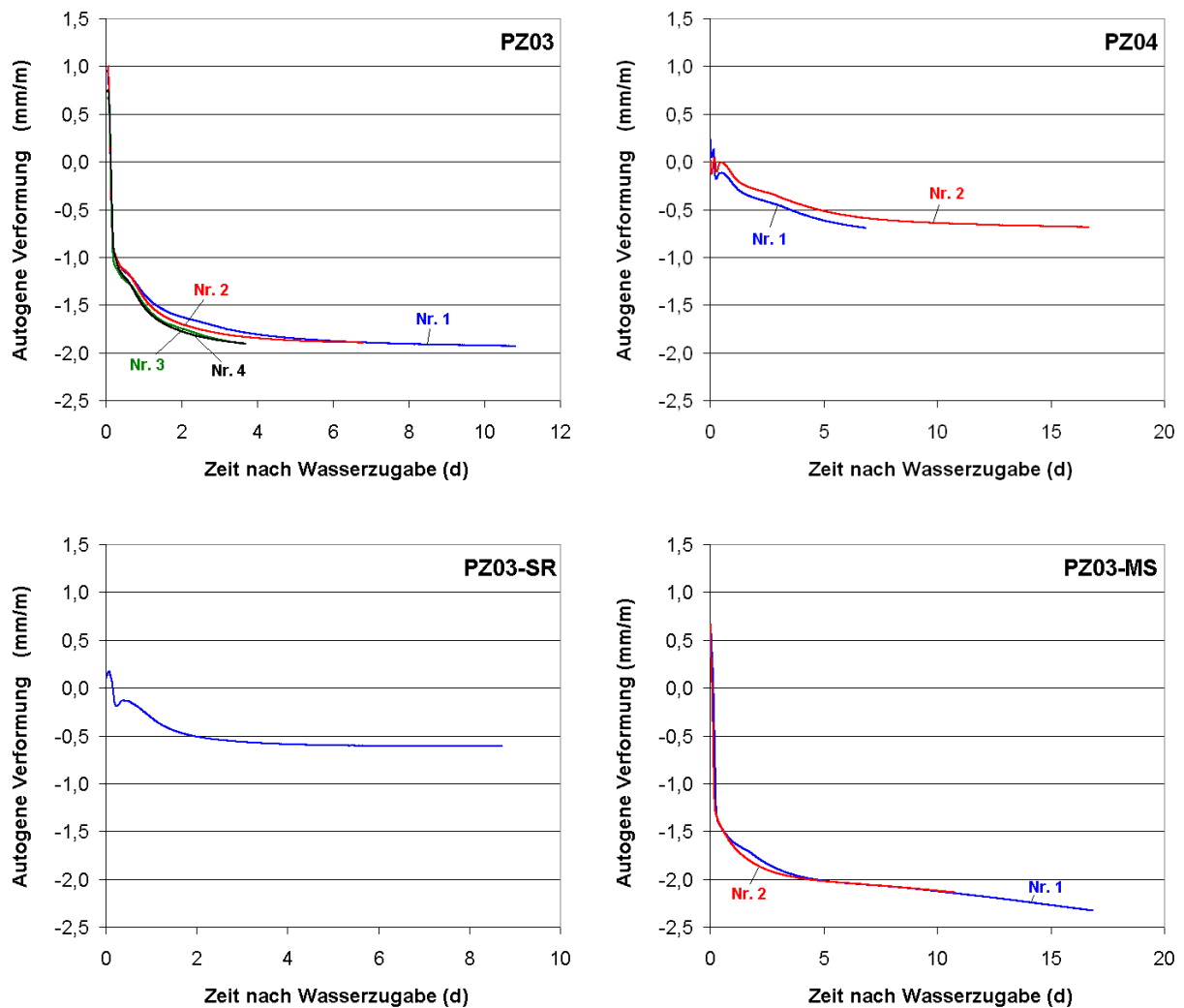


Bild D 1: Gesamte autogene Verformungen der Bindemittelleime PZ03, PZ04, PZ03-SR und PZ03-MS. Dargestellt sind auch die Wiederholungsmessungen. Die Verformungen wurden zum Zeitpunkt t_0 zu Null gesetzt.

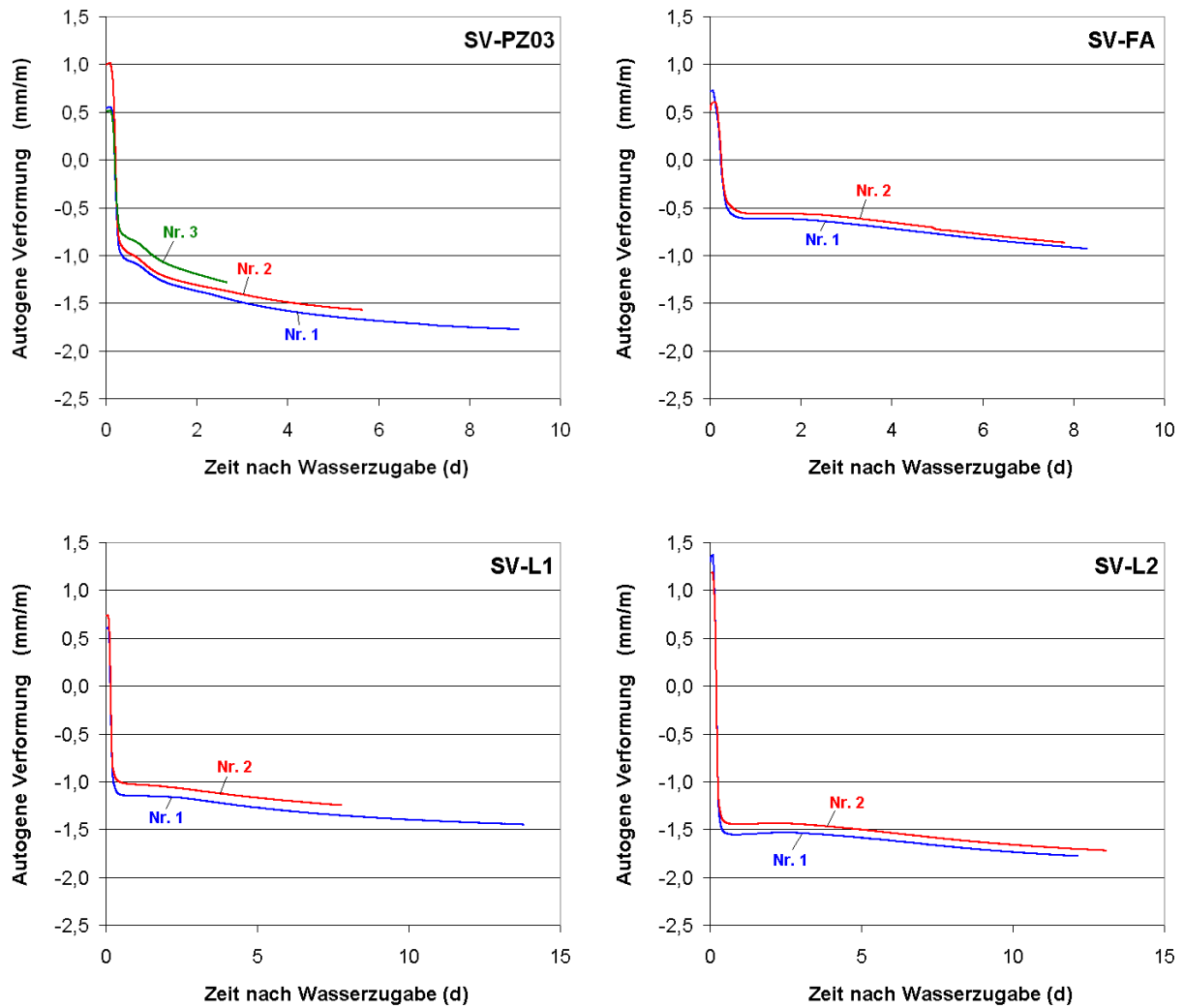


Bild D 2: Gesamte autogene Verformungen der Bindemittelleime mit selbstverdichtenden Eigenschaften. Dargestellt sind auch die Wiederholungsmessungen. Die Verformungen wurden zum Zeitpunkt t_0 zu Null gesetzt.

Tabelle D 1: Erstarrungszeiten, Zeiten der maximalen Verformungsgeschwindigkeit (t_0) und Schwindmaße aller untersuchten Bindemittelleime

Mischung	Nr.	Erstarrung (DIN EN 196-3)		t_0 (h)	Spannungsinduzierendes Schwinden			
		Beginn (h)	Ende (h)		24 h	72 h	168 h	bis Messende (mm/m)
PZ03	1	2,3	2,8	3,0	-1,38	-1,73	-1,90	-1,93 (260 h)
	2			3,0	-1,42	-1,80	-	-1,90 (163 h)
	3			3,1	-1,49	-1,86	-	-1,91 (88 h)
	4			3,3	-1,51	-1,87	-	-1,91 (88 h)
PZ04	1	3,8	4,4	5,0	-0,23	-0,45	-	-0,69 (164 h)
	2			5,7	-0,14	-0,36	-0,60	-0,68 (400 h)
PZ03-SR		2,8	3,3	3,7	-0,31	-0,57	-0,61	-0,61 (209 h)
PZ03-MS	1	2,5	2,9	3,8	-1,61	-1,90	-2,06	-2,33 (405 h)
	2			2,4	-1,65	-1,94	-2,06	-2,21 (339 h)
SV-PZ03	1	3,2	4,0	4,7	-1,20	-1,50	-1,72	-1,77 (218 h)
	2			5,2	-1,15	-1,41	-	-1,57 (135 h)
	3			4,7	-0,99	-	-	-1,29 (64 h)
SV-FA	1	3,7	4,3	5,8	-0,62	-0,67	-0,88	-0,93 (199 h)
	2			6,1	-0,57	-0,60	-0,83	-0,87 (187 h)
SV-L1	1	2,7	3,0	3,6	-1,15	-1,19	-1,34	-1,45 (331 h)
	2			3,9	-1,03	-1,09	-1,23	-1,25 (187 h)
SV-L2	1	3,2	4,0	5,1	-1,55	-1,54	-1,65	-1,78 (291 h)
	2			5,1	-1,45	-1,47	-1,57	-1,72 (314 h)

D.2 Hydratation

D.2.1 Isotherme Wärmeflusskalorimetrie (22 °C)

Tabelle D 2: Einfluss des w/z-Werts auf die freigesetzte Hydratationswärme von reinem Zementleim (CEM I 42,5 R)

w/z	Hydratationswärme (J/g Zement)			
	bis $t_{\min}^{1)}$	ab $t_{\min}^{1)}$		
		bis 24 h	bis 48 h	bis 168 h
0,30	31	191	219	247
0,40	27	198	255	308
0,50	34	196	252	334

¹⁾ t_{\min} : Zeit bis zum Minimum der Wärmefreisetzungsrate nach der Anfangsreaktion

Tabelle D 3: Einfluss des PCE-Fließmittels auf die freigesetzte Hydratationswärme von Zementleim (CEM I 42,5 R)

w/z	PCE-Gehalt ¹⁾ (M.-%)	Hydratationswärme (J/g Zement)			
		bis $t_{\min}^{2)}$	ab $t_{\min}^{2)}$		
			bis 24 h	bis 48 h	bis 168 h
0,30	-	31	191	219	247
0,30	0,25 (0,09)	31	187	215	243
0,30	0,50 (0,17)	34	184	213	240
0,31	1,00 (0,34)	34	185	216	246
0,31	2,00 (0,68)	37	185	219	252
0,40	-	27	198	255	308
0,40	0,10 (0,03)	39	195	253	305
0,40	0,25 (0,09)	37	193	252	303
0,40	0,50 (0,17)	40	193	253	304
0,41	1,00 (0,34)	34	191	254	307

¹⁾ PCE-Gehalt bezogen auf den Zement einschließlich des Wassergehalts. Die Zahlen in Klammern geben den Feststoffgehalt des PCE bezogen auf den Zement wieder.

²⁾ t_{\min} : Zeit bis zum Minimum der Wärmefreisetzungsrate nach der Anfangsreaktion

Tabelle D 4: Einfluss des Schwindreduzierers (SR) auf die freigesetzte Hydratationswärme von Zementleim (CEM I 42,5 R)

w/z	SR-Gehalt (M.-% bez. z)	Hydratationswärme (J/g Zement)			
		bis $t_{\min}^{1)}$	ab $t_{\min}^{1)}$		
			bis 24 h	bis 48 h	bis 168 h
0,30	-	31	191	219	247
	0,2	29	190	218	246
	1,0	30	181	218	249
	2,0	31	165	206	241
	5,0	32	131	188	236
0,40	-	27	198	255	308
	0,2	39	194	253	307
	1,0	38	186	248	307
	2,0	34	178	240	303
	5,0	35	146	213	286

¹⁾ t_{\min} : Zeit bis zum Minimum der Wärmefreisetzungsrates nach der Anfangsreaktion

Tabelle D 5: Einfluss der Zusatzstoffe auf die freigesetzte Hydratationswärme von Zementleim mit $V_w/V_f = 1,27$ (CEM I 42,5 R)

Zusatzstoff	Gehalt ¹⁾	w/z	Hydratationswärme (J/g)					
			bez. auf Zement			bez. auf gesamten Feststoff		
			bis $t_{\min}^{2)}$	ab $t_{\min}^{2)}$		bis $t_{\min}^{2)}$	ab $t_{\min}^{2)}$	
				bis 24 h	bis 168 h		bis 24 h	bis 168 h
-	-	0,40	27	198	308	27	198	308
L1	25	0,52	38	209	347	30	167	278
	50	0,63	39	219	370	26	146	247
L2	25	0,52	40	207	345	32	165	276
	50	0,63	38	212	362	25	141	241
SFA	25	0,54	45	206	347	36	165	278
	50	0,69	47	211	361	31	141	241
MS	5	0,43	25	205	327	24	195	311
	10	0,45	29	212	340	26	193	309

¹⁾ In M.-% bezogen auf den Zement

²⁾ t_{\min} : Zeit bis zum Minimum der Wärmefreisetzungsrates nach der Anfangsreaktion

Tabelle D 6: Freigesetzte Hydrationswärme der untersuchten Bindemittleime

Mischung	Hydrationswärme (J/g)							
	bez. auf Zement				bez. auf gesamten Feststoff			
	bis $t_{\min}^{1)}$	ab $t_{\min}^{1)}$			bis $t_{\min}^{1)}$	ab $t_{\min}^{1)}$		
		bis 24 h	bis 72 h	bis 168 h		bis 24 h	bis 72 h	bis 168 h
PZ03	21	189	226	248	21	189	226	248
PZ04	19	193	271	305	19	193	271	305
PZ03-SR	31	165	219	241	31	165	219	241
PZ03-MS	27	180	219	241 ²⁾	24	164	199	218 ²⁾
SV-PZ03	17	176	214	233	17	176	214	233
SV-FA	19	208	295	341	11	124	175	203
SV-L1	17	220	306	345	9	119	165	186
SV-L2	17	221	319	367	9	120	173	200

¹⁾ t_{\min} : Zeit bis zum Minimum der Wärmefreisetzungsrate nach der Anfangsreaktion

²⁾ ab t_{\min} bis 147 h

Tabelle D 7: Hydratationsgrad α (J/J) und kapillarer Sättigungsgrad S_c (m^3/m^3) der untersuchten Bindemittleime

Mischung		Alter								
		6 h	12 h	24 h	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
PZ03	α	0,11	0,29	0,40	0,45	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52
	S_c	0,976	0,917	0,858	0,813	0,791	0,774	0,760	0,747	0,735
PZ04	α	0,08	0,27	0,41	0,52	0,57	0,60	0,62	0,63	0,64
	S_c	0,989	0,951	0,911	0,862	0,835	0,818	0,805	0,794	0,785
PZ03-SR	α	0,04	0,20	0,35	0,44	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51
	S_c	0,992	0,957	0,901	0,852	0,832	0,820	0,809	0,800	0,793
PZ03-MS	α	0,06	0,24	0,34	0,40	0,42	0,44	0,45	0,46	-
	S_c	0,985	0,913	0,842	0,792	0,765	0,744	0,725	0,708	-
SV-PZ03	α	0,05	0,25	0,37	0,43	0,45	0,47	0,48	0,48	0,49
	S_c	0,990	0,934	0,876	0,836	0,816	0,803	0,792	0,783	0,774
SV-FA	α	0,04	0,25	0,44	0,56	0,62	0,66	0,68	0,70	0,72
	S_c	0,996	0,965	0,925	0,886	0,864	0,848	0,836	0,826	0,818
SV-L1	α	0,12	0,33	0,46	0,59	0,65	0,68	0,70	0,72	0,73
	S_c	0,985	0,951	0,920	0,882	0,860	0,846	0,836	0,828	0,821
SV-L2	α	0,09	0,31	0,47	0,61	0,67	0,71	0,74	0,76	0,77
	S_c	0,991	0,961	0,932	0,898	0,878	0,865	0,855	0,847	0,840

D.2.2 Thermogravimetrie

Tabelle D 8: Glühverlust der Ausgangsstoffe bei 1000 °C
(im Stickstoffstrom)

Stoff	Glühverlust (M.-%)
CEM I 42,5 R	1,1
Mikrosilica (MS)	0,4
Steinkohlenflugasche (SFA)	1,7
Kalksteinmehl L1	36,3
Kalksteinmehl L2	36,5

Tabelle D 9: Chemisch geb. Wasser
(g / 100 g Zement)

Mischung $V_w/V_f = 1,27$	Alter (h)		
	24	48	168
100% z	10,2	11,7	13,3
10% MS	10,0	11,4	12,9
25% SFA	11,3	12,6	15,5
25% L1	12,3	13,1	15,5
25% L2	12,1	12,9	14,9

Tabelle D 10: Chemisch geb. Wasser
(g / 100 g Bindemittel)

Mischung $V_w/V_f = 1,27$	Alter (h)		
	24	48	168
100% z	10,2	11,7	13,3
10% MS	9,1	10,4	11,8
25% SFA	9,1	10,1	12,4
25% L1	9,8	10,5	12,4
25% L2	9,7	10,3	11,9

Tabelle D 11: Ca(OH)_2 -Gehalt
(g / 100 g Zement)

Mischung $V_w/V_f = 1,27$	Alter (h)		
	24	48	168
100% z	12,0	13,9	14,8
10% MS	10,4	11,7	12,2
25% SFA	12,2	13,9	16,6
25% L1	12,7	14,1	16,1
25% L2	12,9	13,6	15,9

Tabelle D 12: Ca(OH)_2 -Gehalt
(g / 100 g Bindemittel)

Mischung $V_w/V_f = 1,27$	Alter (h)		
	24	48	168
100% z	12,0	13,9	14,8
10% MS	9,5	10,6	11,1
25% SFA	9,8	11,1	13,3
25% L1	10,2	11,3	12,9
25% L2	10,3	10,9	12,8

Tabelle D 13: Hydratwasser (ohne CH)
(g / 100 g Zement)

Mischung $V_w/V_f = 1,27$	Alter (h)		
	24	48	168
100% z	7,3	8,3	9,7
10% MS	7,5	8,6	10,0
25% SFA	8,4	9,2	11,5
25% L1	9,2	9,7	11,6
25% L2	9,0	9,6	11,1

Tabelle D 14: Hydratwasser (ohne CH)
(g / 100 g Bindemittel)

Mischung $V_w/V_f = 1,27$	Alter (h)		
	24	48	168
100% z	7,3	8,3	9,7
10% MS	6,8	7,8	9,1
25% SFA	6,7	7,4	9,2
25% L1	7,3	7,8	9,3
25% L2	7,2	7,7	8,8

Tabelle D 15: Glühverlust der Ausgangsstoffe
im Muffelofen bei 1000 °C

Stoff	Glühverlust (M.-%)
CEM I 42,5 R	0,5
Mikrosilica (MS)	2,2
Steinkohlenflugasche (SFA)	4,1
Kalksteinmehl L1	42,9
Kalksteinmehl L2	38,7

Tabelle D 16: Chemisch geb. Wasser der Bindemittelleime (bezogen auf den Zement)
aus Glühverlust im Muffelofen bei 1000 °C

Mischung	Alter						
	8 h	17 h	1 d	2 d	4 d	5 d	7 d
PZ04	-	-	10,5	12,6	-	14,1	14,9
PZ03	6,8	8,6	9,7	11,0	-	11,9	12,2
PZ03-MS	-	-	9,1	9,8	10,1	-	10,3
SV-PZ03	-	-	9,6	9,9	10,8	-	11,1
SV-FA	-	-	11,1	13,3	14,6	-	15,3
SV-L1	-	-	11,9	13,8	15,0	-	15,8

Tabelle D 17: Chemisch geb. Wasser der Bindemittelleime (bezogen auf das Bindemittel)
aus Glühverlust im Muffelofen bei 1000 °C

Mischung	Alter						
	8 h	17 h	1 d	2 d	4 d	5 d	7 d
PZ04	-	-	10,5	12,6	-	14,1	14,9
PZ03	6,8	8,6	9,7	11,0	-	11,9	12,2
PZ03-MS	-	-	8,3	8,9	9,2	-	9,4
SV-PZ03	-	-	9,6	9,9	10,8	-	11,1
SV-FA	-	-	6,6	7,9	8,6	-	9,0
SV-L1	-	-	6,4	7,4	8,1	-	8,5

D.3 Mechanische EigenschaftenTabelle D 18: Druckfestigkeiten der Bindemittelleime (in Anl. an DIN EN 196-1) in N/mm²

Mischung	Alter									
	1 d		2 d		5 d		7 d		28 d	
	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw
PZ04	32,0	1,1	38,8	1,4	47,9	3,3	51,2	2,9	67,2	5,4
PZ03	52,2	1,3	60,6	1,9	69,0	1,4	74,3	1,8	84,9	4,6
PZ03-MS	56,9	1,8	68,4	2,1	82,3	2,6	92,8	2,3	115,3	7,4
SV-PZ03	55,9	1,6	65,2	2,2	79,5	1,7	79,8	1,7	98,8	4,5
SV-FA	32,5	0,6	38,9	1,6	51,6	1,1	57,8	1,4	81,4	5,1
SV-L1	38,8	0,3	48,8	1,0	59,5	1,1	62,0	1,9	70,9 ²⁾	2,0 ²⁾
SV-L2	25,9	0,3	37,5	1,4	45,9 ¹⁾	0,5 ¹⁾	49,2	2,2	63,0	2,6

¹⁾ nach 4 d, ²⁾ nach 21 dTabelle D 19: Biegezugfestigkeiten der Bindemittelleime (in Anl. an DIN EN 196-1) in N/mm²

Mischung	Alter									
	1 d		2 d		5 d		7 d		28 d	
	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw
PZ04	4,6	0,4	2,8	0,3	2,2	0,5	1,8	0,1	2,1	0,5
PZ03	3,2	0,7	4,0	0,1	3,0	0,2	3,4	0,8	2,6	0,4
PZ03-MS	2,8	0,5	2,5	0,2	2,8	0,4	2,7	0,3	1,8	0,6
SV-PZ03	4,8	0,3	6,3	2,1	3,5	0,8	2,5	0,2	3,5	0,7
SV-FA	6,1	1,5	4,5	0,4	2,1	0,2	2,9	0,6	3,8	1,0
SV-L1	6,6	0,2	7,2	2,4	4,4	1,1	5,8	1,3	3,1 ²⁾	0,9 ²⁾
SV-L2	5,5	0,2	5,9	0,1	3,5 ¹⁾	1,1 ¹⁾	2,2	0,5	2,0	0,3

¹⁾ nach 4 d, ²⁾ nach 21 dTabelle D 20: Statischer E-Modul der Bindemittelleime (in Anl. an DIN 1048-5) in N/mm²

Alter	Mischung									
	PZ03		PZ03-MS		SV-PZ03		SV-FA		SV-L1	
	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw
8 h	5.266	239	-	-	-	-	-	-	-	-
17 h	13.880	368	-	-	-	-	-	-	-	-
1 d	15.367	317	15.954	300	-	-	10.188	254	13.228	399
2 d	16.975	190	17.506	262	16.918	294	14.793	278	17.286	983
4 d	-	-	18240	328	18.606	114	16.636	261	19.083	267
7 d	19.230	109	20.170	587	20.734	291	17.026	179	20.184	1273
11 d	19.317	123	-	-	-	-	-	-	-	-
28 d	20.891	374	-	-	-	-	-	-	-	-

D.4 Porenstruktur (Hg- porosimetrie) und Meniskusradius

Unter Annahme einer Oberflächenspannung des Quecksilbers von 0,48 N/m und eines Kontaktwinkels zwischen Quecksilber und Zementstein von 140 ° konnten bis zu einem Druck von 200 N/mm² Poren im Bereich von etwa 50 µm > r > 3 nm intrudiert werden.

Tabelle D 21: Porosität p (Vol.-%) und mittlerer Porenradius r' (µm) der Bindemittelleime

Alter	PZ03		PZ03-MS		Mischung SV-PZ03		SV-FA		SV-L1	
	p	r'	p	r'	p	r'	p	r'	p	r'
17 h	27,8	21,4	-	-	-	-	-	-	-	-
1 d	23,6	20,1	23,5	17,3	-	-	30,8	33,4	27,8	33,0
2 d	21,4	18,7	20,8	14,9	22,0	18,8	27,3	26,6	24,9	26,2
4 d	-	-	17,7	14,0	19,6	19,5	31,2	18,2	22,2	20,4
7 d	17,7	16,7	14,4	10,8	18,5	20,0	22,5	13,3	20,5	17,5
11 d	16,1	16,4	-	-	-	-	-	-	-	-
28 d	12,8	17,2	-	-	-	-	-	-	-	-

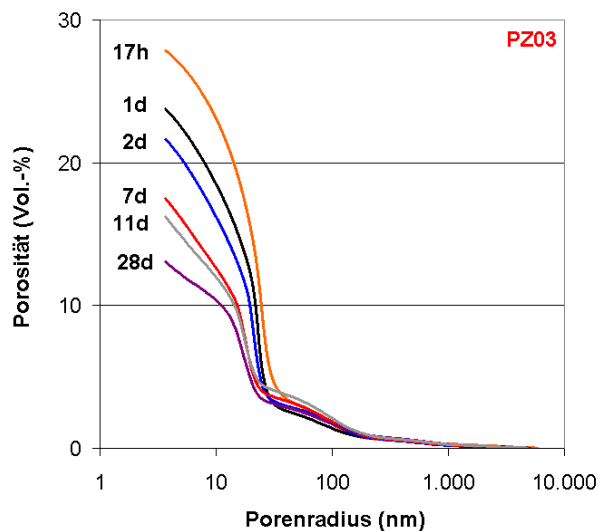


Bild D 3: Entwicklung der Porengrößenverteilung der Mischung PZ03

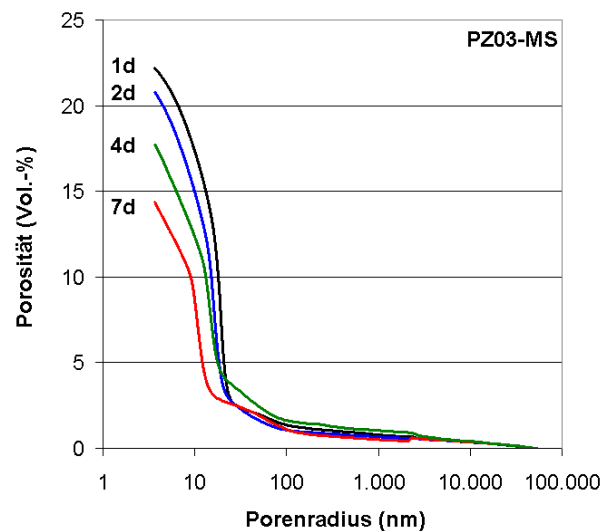


Bild D 4: Entwicklung der Porengrößenverteilung der Mischung PZ03-MS

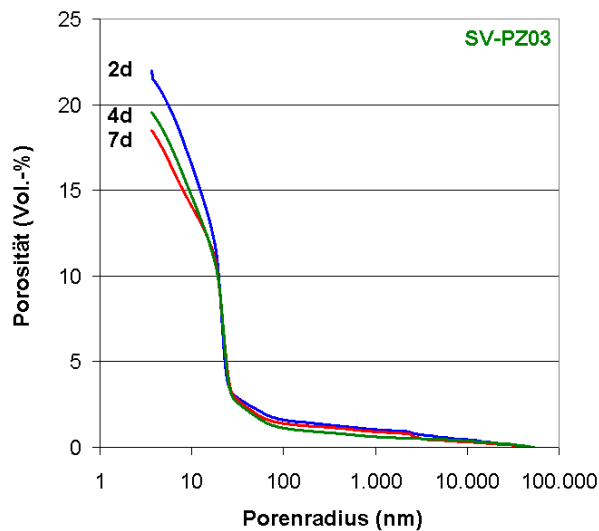


Bild D 5: Entwicklung der Porengrößenverteilung der Mischung SV-PZ03

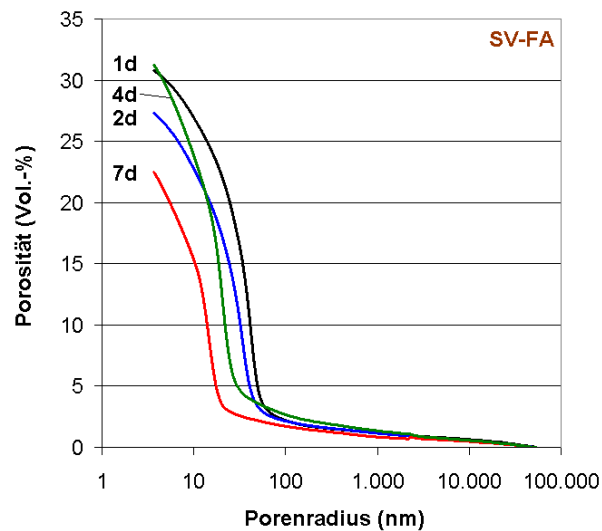


Bild D 6: Entwicklung der Porengrößenverteilung der Mischung SV-FA

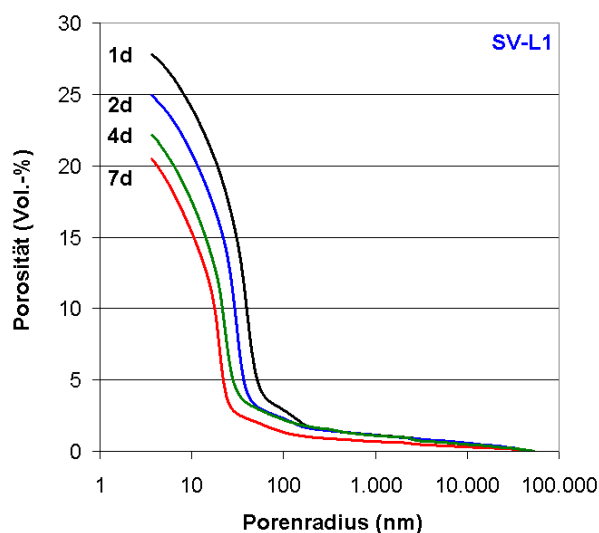


Bild D 7: Entwicklung der Porengrößenverteilung der Mischung SV-L1

Tabelle D 22: Hydratationsgrad α (J/J), kapillarer Sättigungsgrad S_C (m^3/m^3) und Meniskusradius r_w (nm) der Bindemittelleime

Alter	Mischung											
	PZ03			PZ03-MS			SV-FA			SV-L1		
	α	S_C	r_w	α	S_C	r_w	α	S_C	r_w	α	S_C	r_w
17 h	0,35	0,891	50,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1 d	0,40	0,854	29,0	0,35	0,839	22,4	0,45	0,922	84,7	0,46	0,464	140,8
2 d	0,46	0,810	25,6	0,40	0,791	19,1	0,57	0,886	52,3	0,59	0,587	58,8
4 d	-	-	-	0,44	0,743	18,8	0,66	0,848	31,3	0,68	0,678	39,4
7 d	0,52	0,735	22,1	0,47	0,700	12,8	0,72	0,818	18,8	0,73	0,821	24,2